МОНОМЕРЫ ДЛЯ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

Перевод с английского

канд. хим. наук Я. С. ВЫГОДСКОГО

Под редакцией

чл.-корр. АН СССР В. В. КОРШАКА

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»

МОСКВА 1976

УДК 547+541.64

В книге собраны и обобщены данные по синтезу, свойствам, токсичности, условиям хранения и применению мономеров — исходных продуктов для получения важнейших типов полимеров. Все главы этой коллективной монографии написаны крупными специалистами в области химии полимеров под общей редакцией Дж. Стилла и Т. Кемпбела, известного советскому читателю по монографии «Препаративные методы получения полимеров» (ИЛ, 1963). В книге собраны новейшие препаративные и промышленные методы синтеза мономеров и приведены очень подробные и тщательно выверенные методики, что позволит широко пользоваться ею как методическим пособием в лабораторных практикумах высших учебных заведений.

Книга предназначена для химиков, работающих в области органической химии и химии полимеров,— работников научно-исследовательских институтов и промышленных предприятий, а также для студентов и преподавателей вузов и втузов.

Редакция литературы по химии

М $\frac{20505-093}{041(01)-76}$ 93-76

МОНОМЕРЫ ДЛЯ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

Редактор *И. Н. Лаврова*
Художник *Казакевич В. З.* Художественный редактор *Н. Г. Блинов*
Технический редактор *З. И. Резник*

Сдано в набор 1/X 1975 г. Подписано к печати 24/II 1976 г.
Бумага кн.-ж. $70\times108^{1}/_{16}$=19,75 бум. л., 55,3 усл. печ. л.
Уч.-изд. л. 58,2. Изд № 3/7517. Цена 6 р. 15 к. Зак. 01030

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»
Москва, 1-й Рижский пер., 2

Ордена Трудового Красного Знамени Московская типография № 7 «Искра революции»
Союзполиграфпрома при Государственном комитете Совета Министров СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. Москва, К-1, Трехпрудный пер., 9

ПРЕДИСЛОВИЕ

Процессы поликонденсации, являющейся важным общим методом синтеза полимеров, в последнее время пополнились рядом новых реакций. При этом было синтезировано много новых полимеров разнообразного строения. Нужно отметить, что наряду с конструкционными материалами во все большем количестве получаются полимеры, обладающие комплексом интересных физических свойств. Так, следует отметить полимеры с высокой теплостойкостью, электропроводящие и полупроводниковые, фоточувствительные, ионообменные и т. п. Указанные успехи в области поликонденсации подробно освещены в специальных монографиях, в частности в монографиях В. В. Коршака и С. В. Виноградовой (*В. В. Коршак, С. В. Виноградова*, Равновесная поликонденсация, «Наука», М., 1968; *В. В. Коршак, С. В. Виноградова*, Неравновесная поликонденсация, «Наука», М., 1972).

Получение поликонденсационных полимеров с таким разнообразием структуры и свойств стало возможным в результате широко развитого поиска в области органического синтеза, приведшего к созданию многочисленных мономеров. В связи с этим возникла необходимость обобщения всех достижений в области синтеза мономеров для поликонденсации. Эта задача успешно решена в данной монографии.

Книга представляет фундаментальный труд, содержащий подробное описание поликонденсационных мономеров, или, как их правильнее называть, исходных веществ для синтеза полимеров методами поликонденсации.

В монографии приведено подробное описание способов синтеза многих мономеров, их химических и физических свойств, а также анализа и методов получения полимеров на их основе.

В ряду представленных мономеров следует выделить дикарбоновые кислоты, среди которых особенно подробно рассмотрена адипиновая кислота — один из исходных компонентов в синтезе такого многотоннажного полиамида, как найлон. Две главы книги посвящены алифатическим и ароматическим диаминам. Как известно, один из представителей алифатических диаминов — гексаметилендиамин — применяется в больших количествах вместе с адипиновой кислотой в производстве найлона-6,6. Интерес к ароматическим диаминам обусловлен использованием их для получения ряда новых высокотермостойких полимеров (например, производства волокна фенилон). Изделия из этих полимеров в настоящее время широко применяются в таких областях современной техники, как авиа- и ракетостроение, электроника и электротехника.

Довольно подробно рассмотрены гликоли (гл. 3), в частности этиленгликоль, применяющийся в производстве полиэтилентерефталата (волокно лавсан).

Глава «Оксикислоты» (гл. 4) написана Дж. Икономи, одним из создателей эконола — высокотеплостойкого кристаллического полиэфира *п*-оксибензойной кислоты.

В разделах, посвященных диизоцианатам (гл. 5), на основе которых получают полиуретаны, главное внимание сосредоточено на новых спо-

собах синтеза диизоцианатов и новых или малоизученных их представителей, например элементоорганических диизоцианатов.

Видное место в ряду мономеров для поликонденсационных полимеров занимают карбонильные соединения (гл. 9), простейший представитель которых — формальдегид — является исходным продуктом для получения интереснейшего конструкционного полимера полиформальдегида.

Ряд глав (гл. 6—8, 10) посвящен в основном мономерам для термостойких полимеров, получаемых с помощью различных реакций поликонденсации. В их числе бисфенолы, ароматические ди- и тетракарбоновые кислоты и их производные, ароматические ди- и тетрамины и тетракетоны.

Из основных классов конденсационных мономеров здесь, пожалуй, не представлены только аминокислоты, ароматические представители которых сейчас находят применение для получения полиамидов, дающих высокопрочные и высокомодульные волокна.

Важно отметить, что наряду с лабораторными методами синтеза рассматриваются и промышленные методы получения мономеров.

Нельзя не отметить большую работу, проведенную составителями коллективной монографии, собравшими огромную библиографию, которая насчитывает более 3,5 тысяч названий.

Учитывая стремительное развитие работ по синтезу мономеров для термостойких полимеров и появление большого числа публикаций в этой области, не отраженных в данной книге, нами сделаны дополнения, содержащие описание методов синтеза и свойств ряда новых мономеров, применяющихся при синтезе термостойких полимеров, а также методик очистки мономеров, рассмотренных в этой книге. Эти дополнения включают обзор литературы вплоть до 1975 г. Дополнения составлены С. Н. Салазкиным (к гл. 6 и 8), Я. С. Выгодским (к гл. 7) и А. Л. Русановым (к гл. 10).

В целом рассматриваемая монография представляется нам весьма полезной для каждого научного работника — специалиста в области органического синтеза и получения высокомолекулярных соединений. Для работников заводских лабораторий она будет служить ценным справочным пособием.

Несомненно, книга будет широко использоваться также преподавателями, аспирантами и студентами химических вузов, специализирующимися в области синтеза мономеров и полимеров.

В. Коршак

ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА АМЕРИКАНСКОГО ИЗДАНИЯ

Эта книга представляет собой один из томов серии, посвященной синтезу, очистке и свойствам мономеров; по замыслу это — практическое руководство, или справочное и методическое пособие. Авторы не ставили перед собой задачи составления подробного обзора по реакциям образования, структуре и свойствам полимеров на основе рассматриваемых мономеров, поэтому реакции поликонденсации привлекаются лишь для демонстрации существующих путей превращения таких мономеров в полимеры.

Профессор Т. Кемпбел еще в 1967 г. взял на себя труд по редактированию этой книги. Он подобрал авторский коллектив и составил инструкции для авторов. К сожалению, смерть профессора Кемпбела прервала эту работу. В 1968 г. мне пришлось принять на себя ответственность за завершение начатого им дела и издание этой книги.

В первоначальном варианте предполагалось 16 глав, в которых среди других мономеров рассматривались неорганические и кремнийорганические, а также были главы, посвященные лактамам, лактонам, циклическим эфирам и карбангидридам. Позднее было решено выделить главы по циклическим мономерам, полимеризующимся по цепному и ступенчатому механизмам, в самостоятельную книгу.

При написании отдельных глав авторы руководствовались, насколько это возможно, общей инструкцией. Естественно, однако, что вследствие различий в степени промышленного освоения мономеров уровень знаний о синтезе и свойствах тех или иных мономеров неодинаков, что повлекло за собой и отклонения от общего плана. Тем не менее в каждой главе авторы стремились дать сведения по следующим вопросам:

1. История вопроса, промышленное применение и данные по производству.
2. Химические свойства мономеров.
3. Подробное рассмотрение наиболее важных путей синтеза мономеров, в том числе, где это возможно, и промышленного или лабораторного способа синтеза.
4. Физические свойства мономеров.
5. Методы анализа чистоты мономеров.
6. Хранение и токсичность.
7. Способность к полимеризации и способы получения полимеров.

Поскольку книга представляет собой коллективную монографию, естественно, что обзоры были завершены не в одно и то же время. Первые главы книги закончены весной 1968 г., тогда как последние поступили на редактирование весной 1971 г. Поэтому в главы, которые были написаны первыми, могли не попасть важные сведения, опубликованные позднее.

Приношу глубокую благодарность всем авторам этой книги, на плечи которых легла основная тяжесть ее создания. Особая благодарность рецензентам, давшим с такой готовностью полезные критические отзывы об отдельных главах книги.

Дж. Стилл

АЛИФАТИЧЕСКИЕ ДИКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

И. Прайд, Дж. Коуен

E. N. Pryde and J. C. Cowan, Northern Regional Research Laboratory, Agricultural Research Service, U. S. Department of Agriculture, Peoria, Illinois

I. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

А. Введение

К классу алифатических дикарбоновых кислот относят нормальные и разветвленные, насыщенные и ненасыщенные дикарбоновые кислоты. В этой главе к разряду алифатических причисляются также алициклические дикарбоновые кислоты. Из всех указанных типов наибольшее практическое значение получили α,ω-насыщенные дикарбоновые кислоты, и среди них прежде всего адипиновая кислота. При этом главным является дифункциональность таких соединений, позволяющая использовать их в различных реакциях поликонденсации для получения определенных видов полимеров и пластмасс на их основе. Ряд наиболее доступных дикарбоновых алифатических кислот приведен в табл. 1.1, наиболее важные представители их рассмотрены в отдельных разделах этой главы. Подробные сведения о ненасыщенных дикарбоновых кислотах, включенных в табл. 1.1, имеются в других книгах, а из указанных в этой таблице циклических кислот подробно рассмотрены только димерные кислоты. В эту таблицу включены также циклические дикарбоновые кислоты, которые являются перспективными для использования в качестве мономеров.

Алкандикарбоновые кислоты представляют собой интересный гомологический ряд, хотя ряд различий в свойствах отдельных представителей этого ряда указывает на ошибочность рассмотрения их как соединений одного и того же типа. Первой в таблице указана угольная кислота, которая представляет собой не дикарбоновую, а двухосновную кислоту. Вследствие неустойчивости угольная кислота не находит применение как таковая, но большое значение в качестве мономеров имеют такие ее производные, как хлорангидрид (фосген), хлорформиат, амид (мочевина).

Б. Химические свойства

Для поликонденсации в расплаве большое значение имеет термическая стабильность исходных соединений, которая в значительной степени определяет также свойства образующихся полимеров. Коршаком и Рогожиным в сравнимых условиях получен следующий ряд стабильности дикарбоновых кислот (в скобках указаны температуры разложения в градусах Цельсия) [22]: себациновая (360) > пробковая (350) > азелаиновая (330) > адипиновая (310) > янтарная (300) > глутаровая (285) > щавелевая (170) > малоновая (150). В условиях поликонденсации температура разложения понижается, что, по-видимому, обусловлено тем, что в реакции образования полимеров участвуют гликоли и амины, которые действуют как катализаторы. При определении температур разложения дикарбоновых кислот термогравиметрическим анализом были получены несколько иные результаты [23]: себациновая (330) > азелаиновая (320) = пимелиновая (320) >

Таблица 1.1

АЛИФАТИЧЕСКИЕ ДИКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ КАК МОНОМЕРЫ

Общее число атомов углерода в молекуле	Тривиальное название	Название по Женевской номенклатуре	Формула	Литература[а]	Примечания
			Насыщенные кислоты		
1	Угольная	—	HOC(O)OH	1—3	Неустойчива, как мономер используется в виде эфиров, хлорангидрида, амидов
2	Щавелевая	Этандикарбоновая	HOOCCOOH	Разд. II	Полиоксамиды в настоящее время в промышленности не производятся, но являются перспективными полимерами
3	Малоновая	Пропандикарбоновая	$HOOCCH_2COOH$	Разд. III	Очень нестабильна термически и при нагревании в окислительной среде
4	Янтарная	Бутандикарбоновая	$HOOC(CH_2)_2COOH$	Разд. IV	Используется в небольших количествах
5	Глутаровая	Пентандикарбоновая	$HOOC(CH_2)_3COOH$	Разд. V	В настоящее время промышленного значения не имеет
6	Адипиновая	Гександикарбоновая	$HOOC(CH_2)_4COOH$	Разд. VI	Наиболее важная из всех дикарбоновых кислот, мономер для найлона-6,6
7	Пимелиновая	Гептандикарбоновая	$HOOC(CH_2)_5COOH$	Разд. VII	Промышленного значения не имеет
8	Пробковая	Октандикарбоновая	$HOOC(CH_2)_6COOH$	Разд. VIII	Промышленного значения не имеет, но представляется перспективной
9	Азелаиновая	Нонандикарбоновая	$HOOC(CH_2)_7COOH$	Разд. IX	Используется в промышленных масштабах, но не для получения амидов
10	Себациновая	Декандикарбоновая	$HOOC(CH_2)_8COOH$	Разд. X	Применяется в промышленном производстве найлона-6,10
11	—	Ундекандикарбоновая	$HOOC(CH_2)_9COOH$	Справочник Бельштейна[б];4	Не имеет промышленного применения
12	—	Додекандикарбоновая	$HOOC(CH_2)_{10}COOH$	Разд. XI	В последнее время приобрела практическое значение
13	Брассиловая	Тридекандикарбоновая	$HOOC(CH_2)_{11}COOH$	Разд. XII	Промышленного значения не имеет, но представляется перспективной
14	—	Тетрадекандикарбоновая	$HOOC(CH_2)_{12}COOH$	Справочник Бельштейна	Интереса не представляет
15	—	Пентадекандикарбоновая	$HOOC(CH_2)_{13}COOH$	То же	То же
16	Тапсиновая	Гексадекандикарбоновая	$HOOC(CH_2)_{14}COOH$	» »	» »
21	—	Нонадекандикарбоновая	$HOOC(CH_2)_{19}COOH$	» »	» »

Общее число атомов углерода в молекуле	Тривиальное название	Название по Женевской номенклатуре	Формула	Литература[a]	Примечания
			Ненасыщенные кислоты		
4	Малеиновая	*цис*-Бутен-2-дикарбоновая	HOOCCH=CHCOOH	5, 6	Используется преимущественно при получении ненасыщенных полиэфиров
4	Фумаровая	*транс*-Бутен-2-дикарбоновая	HOOCCH=CHCOOH	5, 6	То же
5	Цитраконовая	2-Метил-*цис*-бутен-2-дикарбоновая	$HOOCC(CH_3)=CHCOOH$	7	Применяется как сомономер
5	Итаконовая	2-Метиленянтарная	$HOOCC(=CH_2)CH_2COOH$	7, 8	Применяется как сомономер в латексных полимерах
			Циклические кислоты		
6	—	1,1-Циклобутандикарбоновая	COOH COOH	9, 10	Перспективна для использования в синтезе полиэфиров и полиамидов
7	Норкамфорная	1,3-Циклопентандикарбоновая	COOH COOH	11—13	Перспективна для использования в синтезе полиамидов и полиэфиров
8	Тетрагидрофталевая	4-Циклогексен-1,2-дикарбоновая	COOH COOH	7	Используется в синтезе алкидных полимеров
8	—	1,1-Циклогександикарбоновая	COOH COOH	14	Перспективна для использования в синтезе полиэфиров и полиамидов
8	Гексагидрофталевая	1,2-Циклогександикарбоновая	COOH COOH	15	То же

Общее число атомов углерода в молекуле	Тривиальное название	Название по Женевской номенклатуре	Формула	Литература[а]	Примечания
8	—	1,4-Циклогександикарбоновая	HOOC— —COOH	16—18	Перспективна для использования в синтезе полиэфиров и полиамидов
9	Пиновая	2,2-Диметил-3-карбоксициклобутилуксусная	HOOC— —CH_2COOH	19	То же
9	Хлорендиновая	1,4,5,6,7,7-Гексахлорбицикло-[2.2.1]-5-гептен-2,3-дикарбоновая	Cl, Cl, Cl, Cl, Cl—Cl, COOH, COOH	20	Перспективна для производства негорючих полимеров
10	—	1,4-Фенилендиуксусная	$HOOCCH_2$— —CH_2COOH	21	Перспективна для использования в синтезе полиамидов и полиэфиров
36	(Димерное производство)	—	Смесь ациклических, моно- и бициклических соединений	Разд. XIII	Важный компонент в синтезе ряда полиамидов

[а] Помимо ссылок на оригинальные работы, сделаны ссылки на разделы гл. 1 данной книги.

[б] Наилучший источник информации по кислотам, которые не обсуждаются в данной главе, — это справочник Бельштейна, 4-е издание, охватывающее период от 1918 г. до настоящего времени.

$>$ пробковая (290) = адипиновая (290) = глутаровая (290) $>$ янтарная (255) $>$ щавелевая (200) $>$ малоновая (185).

В качестве одного из примеров различий в химических свойствах алкандикарбоновых кислот является способность к образованию ангидридов. Щавелевая и малоновая кислоты не дают ангидридов. Янтарная и глутаровая кислоты образуют ангидриды при нагревании. При нагревании же адипиновой кислоты получается циклопентанон, тогда как обработка этой кислоты уксусным ангидридом приводит к образованию полиангидрида. Существует также циклический ангидрид адипиновой кислоты. Из высших алкандикарбоновых кислот образуются обычно полиангидриды, однако при молекулярной перегонке некоторых из них получаются вполне устойчивые циклические мономеры [24]. При нагревании пимелиновой кислоты также получается циклический кетон — циклогексанон. Особенность янтарной и глутаровой кислот давать при нагревании ангидриды, а адипиновой и пимелиновой кислот — кетоны известна под названием правила Блана [25].

Окислительное разложение дикарбоновых кислот проводили в присутствии окиси шестивалентного хрома [26, 27], азотной кислоты [28] и перекиси водорода вместе с солью меди [29]. Наиболее устойчивой оказалась янтарная кислота, с увеличением же числа углеродных атомов в молекуле кислоты стабильность ее постоянно уменьшается. Мареш и Рочек [27] приводят следующие константы скорости окисления k (10^{-3} л·моль$^{-1}$·с$^{-1}$): янтарная 0,0071; глутаровая 0,044; адипиновая 0,32; пимелиновая 0,80; пробковая 4,1; азелаиновая 8,0; себациновая 12; ундекандикарбоновая 16; додекандикарбоновая 24 и брассиловая 28. Эффект ослабления окисления метиленовой группы за счет влияния карбоксильной группы постепенно ослабевает уже при переходе к метиленовой группе в δ-положении.

Практически ценными производными дикарбоновых кислот являются их полуэфиры. В зависимости от природы кислоты полуэфиры получают одним из трех различных способов [30]. Полуэфиры кислот, образующих циклические ангидриды (янтарной и глутаровой), образуются с хорошим выходом при реакции ангидридов со спиртами. Лучшим способом синтеза полуэфиров кислот от адипиновой до себациновой является их частичная этерификация. Полуэфиры высших кислот получают обычно частичным омылением их диметиловых эфиров гидроокисью бария: бариевая соль образующегося полуэфира выпадает в осадок, предотвращая тем самым омыление второй эфирной группы. Полуэфиры имеют тенденцию со временем (особенно при нагревании) диспропорционироваться. Хлорангидриды полуэфиров дикарбоновых кислот легко получаются при реакции с хлористым тионилом.

Реакции циклизации [31, 32] — характерные и широко известные реакции высших дикарбоновых кислот. Хорошим способом синтеза циклических кетонов, содержащих в цикле 5—6 атомов, является конденсация Дикмана диэфиров дикарбоновых кислот. Для получения 7—8-членных циклических кетонов используют реакцию нитрилов Торпе — Циглера; циклические кетоны с 10—14 атомами получают ацилоиновой конденсацией диэфиров. Четырех- и девятичленные циклические кетоны лучше всего получаются расширением цикла кетена и циклооктанона соответственно под действием диазометана. Многие высшие дикарбоновые кислоты дают ацилоины [33], а при обработке последних — циклические кетоны [34].

Полиметилендиолы получают восстановлением диэфиров натрием в спирте [35] или гидрированием над катализатором, представляющим собой сплав хромата бария, стабилизированной меди и окиси хрома [36]. При восстановлении N-метиланилидов дикарбоновых кислот литийалюминийгидридом с хорошим выходом получаются диальдегиды [37].

В. Синтез

Известно много методов получения дикарбоновых кислот из различных исходных веществ. Так, исходными веществами при получении глутаровой, адипиновой, пробковой и додекандикарбоновой кислот служат циклические углеводороды — продукты нефтяной промышленности, а наиболее распространенным промышленным методом производства этих кислот является окисление воздухом этих углеводородов с последующим окислением образующихся циклических кетонов и спиртов азотной кислотой. Наиболее предпочтителен синтез азелаиновой и брассиловой кислот путем озонолиза ненасыщенных жирных кислот, а себациновой кислоты — щелочным расщеплением рицинолевой кислоты.

Интересным пособием по препаративным методам синтеза различных насыщенных дикарбоновых кислот, начиная от щавелевой и кончая брассиловой кислотой, является работа Веркада и сотр. [38] по теплотам сгорания.

Заслуживают упоминания некоторые общие методы синтеза высших насыщенных дикарбоновых кислот, исходя, в частности, из более короткоцепочечных α,ω-бифункциональных соединений. Так, превращением гликолей последовательно в дибромиды, дицианиды и, наконец, в кислоты получают дикарбоновые кислоты, содержащие на два атома углерода больше, чем в исходном гликоле [39]. С высоким выходом кислоты можно получать непосредственно из гликолей по методу Реппе, основанному на реакции гликолей с окисью углерода под высоким давлением [40]. При окислении гликолей N_2O_4 можно синтезировать карбоновые кислоты с высоким выходом с тем же числом атомов углерода, что и в исходном гликоле [41].

К элегантным способам синтеза длинноцепочечных дикарбоновых кислот относится многостадийная реакция с промежуточным образованием димерного кетена [42—44]

$$\mathrm{ROOC(CH_2)_nCOCl} \xrightarrow{\mathrm{Et_3N}} \mathrm{ROOC(CH_2)_{n-1}CH{=}\underset{\displaystyle O-C{=}O\ \text{(цикл)}}{C-CH}(CH_2)_{n-1}COOR} \xrightarrow[\mathrm{H^+\ или\ OH^-}]{\mathrm{H_2O}}$$

$$\longrightarrow \mathrm{HOOC(CH_2)_nCO(CH_2)_nCOOH} \xrightarrow{\text{восстановление}} \mathrm{HOOC(CH_2)_{2n+1}COOH}$$

Симметричная кетодикарбоновая кислота легко восстанавливается гидразином и гидроокисью калия [4].

Хорошим способом синтеза высших дикарбоновых кислот является электролитическая конденсация полуэфира дикарбоновой кислоты или смеси полуэфиров двух различных дикарбоновых кислот [45—47]

$$\mathrm{2ROOC(CH_2)_xCOO^-} \xrightarrow{-2e} \mathrm{ROOC(CH_2)_{2x}COOR + 2CO_2}$$

С помощью 1-морфолинциклогексена-1 можно удлинить цепь на 6 или 12 атомов углерода [48, 49]. Для удлинения цепи на шесть атомов углерода енамин ацилируют хлорангидридом полуэфира дикарбоновой кислоты:

$$\text{1-морфолинциклогексен-1} + \mathrm{ROOC(CH_2)_nCOCl} \xrightarrow[\mathrm{2)\ H_3O^+}]{\mathrm{1)\ Et_3N}} \text{2-[HOOC(CH}_2)_n\text{CO]-циклогексанон} \xrightarrow{\mathrm{OH^-}}$$

$$\longrightarrow \mathrm{HOOC(CH_2)_nCO(CH_2)_5COOH}$$

При ацилировании хлорангидридом дикарбоновой кислоты, которое наиболее успешно протекает при использовании хлорангидридов пробковой или себациновой кислоты, цепь удлиняется на 12 атомов углерода. Ацилированием енамина на основе циклопентанона или циклогексанона 10-ундеценоилхлоридом получают кетокислоту с концевой ненасыщенной группой, из которой можно синтезировать пента- или гексадекандикарбоновую кислоту [50].

Для получения высших насыщенных кетодикарбоновых кислот с хорошим выходом удобна конденсация этил-ω-бромалканоатов с диэтиловым эфиром ацетондикарбоновой кислоты [51]

$$C_2H_5OOCCH_2C(=O)CH_2COOC_2H_5 + 2Br(CH_2)_xCOOC_2H_5 \xrightarrow{NaOC_2H_5}$$

$$\rightarrow C_2H_5OOCCH[(CH_2)_xCOOC_2H_5]—C(=O)—CH[(CH_2)_xCOOC_2H_5]COOC_2H_5 \rightarrow HOOC(CH_2)_{x+1}—C(=O)—(CH_2)_{x+1}COOH$$

Синтез с малоновым эфиром также был успешным. Цепь удлиняется на два атома углерода при использовании ω-галогеналканоата и на четыре атома при использовании α,ω-дигалогеналкана.

Другим универсальным методом является гидрогенолиз различных производных тиофена [52]. Так, тапсиновая кислота была получена ацилированием 2,2′-метилендитиофена

$$C_4H_3S—CH_2—C_4H_3S \rightarrow C_4H_3S—CH_2—C_4H_2S—CO(CH_2)_4CO_2H \rightarrow$$

$$\rightarrow C_4H_3S—CH_2—C_4H_2S—(CH_2)_5COOEt \rightarrow$$

$$\rightarrow CH_3CO—C_4H_2S—CH_2—C_4H_2S—(CH_2)_5COOEt \rightarrow$$

$$\rightarrow HOOC—C_4H_2S—CH_2—C_4H_2S—(CH_2)_5COOH \rightarrow HOOC(CH_2)_{14}COOH$$

Удлинение цепи на шесть атомов углерода осуществляется на 1,3-циклогександионе (дигидрорезорцине) алкилированием его алкил-ω-галогеналканоатом в положение 2 [53]. При восстановительном расщеплении алкилированного продукта в щелочном растворе гидразингидратом получается кислота.

Вышерассмотренные методы обычно однозначны и приводят к получению продуктов, не содержащих гомологов. Смеси дикарбоновых кислот можно получить при действии азотной кислоты на окисленные воздухом парафины нефти [54], жирные кислоты [55, 56] и эфиры жирных кислот [57].

Г. Физические свойства

Почти все алкандикарбоновые кислоты существуют в двух кристаллических модификациях, лишь для некоторых кислот с четным числом атомов углерода, в частности с C_{10} и C_{12}, вторая форма пока не обнаружена. Глутаровая кислота — первый типичный представитель ряда кислот с нечетным числом атомов углерода, тогда как адипиновая кислота, по-видимому, представляет собой типичный образец кислот с четным числом атомов углерода в цепи. Частично различия в кристаллографических и других свойствах можно понять из рассмотрения молекулярной структуры. В ряду кислот с четным числом атомов углерода плоскость карбоксильной группы почти совпадает с плоскостью центральных атомов углерода, напротив, у представителей кислот с нечетным числом атомов углерода плоскость карбоксильной группы может находиться под углом 40—50° к центральной плоскости. Далее, расстояние между карбоксильными группами двух молекул глутаровой кислоты, связанными прочными водородными связями, равно примерно 2,69 Å, расстояние же между двумя молекулами, обусловленное действием слабых вандерваальсовых сил, составляет 3,59 Å [58]. Указанными различиями в структуре молекул, вероятно, и объясняются более мягкая кристаллическая текстура, более низкие температуры плавления и лучшая растворимость кислот с нечетным числом атомов углерода.

После того как Байер в 1877 г. впервые обнаружил «пилообразное» чередование высоких и низких температур плавления при переходе от кислот с четным числом атомов углерода к кислотам с нечетным числом С, этот вопрос постоянно привлекает к себе внимание ученых. Эриксон предложил эмпирическое выражение, которое можно использовать для предсказания температур плавления дикарбоновых кислот. Для дикарбоновых кислот с $C_5 — C_{34}$ наблюдается хорошее совпадение между экспериментально определенными и рассчитанными величинами. Температура 123 °С является точкой сходимости обоих рядов. Аналогичный эффект чередования температур плавления характерен и для эфиров кислот [60, 61].

Этот же эффект наблюдается при анализе растворимости кислот [62]. Сараччо и Маркетти [63] предложили следующие уравнения:

$$\ln S = \ln 4 - 1{,}05 \cdot n \quad \text{(четные)},$$

$$\ln S = \ln 6000 - 1{,}6 \cdot n \quad \text{(нечетные)},$$

где S — число молей кислоты на 1 л растворителя, а n — число атомов углерода в молекуле кислоты. Этот эффект наблюдали *также в ацетоне*, этилацетате и в воде [64].

Картина чередования характерна также для зависимости показателя преломления β или $(\alpha\beta\gamma)^{1/3}$ от числа атомов углерода [65, 66]. Для ряда дикарбоновых кислот вплоть до брассиловой определены константы ионизации, причем в этом случае эффект чередования не наблюдался [67, 68] Этот эффект не обнаружен также для плотностей и диэлектрических проницаемостей кислот [64].

Д. Аналитические данные

В табл. 1.2 приведены температуры плавления ряда производных дикарбоновых кислот. Эффект чередования, о котором шла речь в предыдущем разделе, распространяется также на производные дикарбоновых кислот.

Таблица 1.2

ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Дикарбоновая кислота	Температура плавления, °С			
	амиды		сложные эфиры	
	этаноламин [69]	бензиламин [70]	*п*-фенилфенацилбромид [71, 72]	*п*-фенилазофенацилбромид [73]
		Насыщенные кислоты		
Щавелевая	169,0—169,5	222—223	165,5 (с разл.)	153,5—156,5
Малоновая	127,0—127,5	141,5—142,5	175	145,0—147,0
Янтарная	156,2—156,7	205—206	208	215,5—216,5
Глутаровая	119,6—120,0	169,5—170	152	166,0—167,5
Адипиновая	130,2—130,7	188—189	148	173,0—174,5
Пимелиновая	—	153—154	145—148 (с разл.)	156,5—157,5
Пробковая	138,5—138,9	—	151	169,0—171,0
Азелаиновая	125,5—125,9	—	141	166,0—167,5
Себациновая	144,5—145,0	166,0—167,5	140	159,0—160,0
		Ненасыщенные кислоты		
Малеиновая	—	149—150	168	—
Фумаровая	—	203,5—205	—	—

Е. Токсичность

Практически все алифатические дикарбоновые кислоты можно относить к разряду относительно нетоксичных веществ. Исключение составляют щавелевая, малоновая и, пожалуй, глутаровая кислоты, причем первые две представляют опасность, так как они являются сильными кислотами и веществами, связывающими кальций крови.

Ж. Применение для производства полимеров

Монографии по сложным полиэфирам [74] и полиамидам [75] отражают применение дикарбоновых алифатических кислот для получения указанных полимеров.

II. ЩАВЕЛЕВАЯ КИСЛОТА

А. Введение

Щавелевая кислота существует в виде кислых солей в различных растениях, например поташнике, солеросе, кислице обыкновенной, щавеле и других растениях вида *Oxalis* или *Rumex*, ревене и свекле. Дюкло обнаружил некоторые из этих солей еще в 1688 г. Щавелевая кислота была охарактеризована несколькими учеными, а именно: Савари в 1773 г., Шиле и Бергманом в 1776 г., Виглебом в 1779 г. Шиле в 1784 г. установил, что клеверная кислота (*Kleesaure*) и сахарная кислота, которую он получил еще в 1776 г. окислением сахара азотной кислотой,— это одно и то же вещество. Впоследствии окислением сахаров занимались Томпсон (1847 г.) и Блондо (1864 г.), которые обнаружили, что щавелевая кислота образуется также при окислении крахмала, декстрина и целлюлозы. В немецком патенте 1907 г. в качестве катализатора окисления предлагается использовать пятиокись ванадия. Другим методом получения щавелевой кислоты

является щелочное плавление [76], впервые описанное Вокеленом и затем подробно разработанное в 1829 г. Гей-Люссаком и в 1858 г. Поссозом, причем в качестве исходных веществ в таком процессе применяют сахар, крахмал, древесные опилки и жирные кислоты.

Описано также много других способов получения щавелевой кислоты; среди них гидролиз дициана, предложенный Вёлером в 1825 г., термическое разложение формиата натрия, впервые осуществленное Дюма и Ста в 1840 г., окисление этиленгликоля азотной кислотой, как это впервые сделал в 1857 г. Вюрц, окисление этилена, пропилена или жирных кислот перманганатом, предложенное Бертло в 1867 г.

В основу первого промышленного метода производства щавелевой кислоты, начатого в Англии в 1856 г., был положен процесс щелочного плавления древесных опилок [77]. Ежегодное производство щавелевой кислоты в США в последние 25 лет в среднем составляет 9000 т и в 1966 г. равнялось 9600 т [78]. В 1968 г. производство ее было сосредоточено на заводах двух фирм: Allied Chemical Corp. и Charles Pfizer and Co., Inc. с годовыми мощностями каждой по 4500 т [79].

Основные области промышленного применения щавелевой кислоты (в скобках указана доля от суммарного выпуска): очистка металлов (27%), химикалии (25%), текстильно-вспомогательные вещества (23%), дубление кожи (4%) и др. (21%). Она применяется в фабриках-прачечных для удаления ржавчины и чернильных пятен; щавелевая кислота является одним из компонентов составов для чистки радиаторов и применяется в качестве отбеливателя древесины. Различные железные соли ее используют при изготовлении копировальной бумаги. Оксалат калия применяется как фиксанал.

Различные способы синтеза щавелевой кислоты, ее свойства и области применения детально описаны в обзорах [80, 81].

Б. Химические свойства

Щавелевая кислота имеет безводную и дигидратную кристаллическую формы. Безводную щавелевую кислоту можно получить нагреванием дигидрата в сушильном шкафу [82], азеотропной отгонкой воды [83—85], продолжительной выдержкой дигидрата над концентрированной серной кислотой или кристаллизацией из последней [86].

До температуры 100 °С щавелевая кислота устойчива [87], при более высоких температурах она разлагается на муравьиную кислоту и углекислый газ; выше же 160 °С разлагается уже муравьиная кислота, давая окись углерода и воду [88]. Разложение в паровой фазе при остаточном давлении 0,9 мм рт. ст. в интервале температур 127—157 °С является реакцией первого порядка с энергией активации $E = 30 \pm 1,3$ ккал/моль и $\lg A = 11,9 \pm 0,7$ $с^{-1}$ [89]. В 100%-ной серной кислоте щавелевая кислота быстро разлагается даже при комнатной температуре, давая окись углерода, углекислый газ и воду [90, 91].

Коршак с сотр. [92—94] обратил внимание на важность оценки температур разложения кислот при получении полимеров поликонденсацией в расплаве. Температура разложения щавелевой кислоты составляет примерно 160—180 °С. Вместе с тем в смеси с этиленгликолем она теряет 25% карбоксильных групп при нагревании в течение 5 ч. при 110 °С и 50% карбоксильных групп после нагревания в течение 2 ч. при 130—140 °С. При замене этиленгликоля на диэтиленгликоль понижение температуры разложения выражено не так сильно. По данным Кларка [95], кажущиеся константы скорости реакции первого порядка разложения щавелевой кислоты в пропиленгликоле составляют: $2,67 \cdot 10^{-6}$ $с^{-1}$ при 118,38 °С и 7,68 ×

$\times 10^{-6}$ c^{-1} при 148,65 °С. Исследована кинетика разложения щавелевой кислоты в различных растворителях, в том числе в глицерине [96] и других гликолях [95].

Фотохимическое разложение твердой безводной щавелевой кислоты [88] и раствора ее в воде [97] идет с очень низким квантовым выходом.

Щавелевая кислота не дает ангидрида, но легко вступает в другие реакции, характерные для карбоксильной группы. Полуэфиры ее — термически неустойчивые соединения, диэфиры — весьма стабильные вещества и могут перегоняться без разложения при температурах до 245 °С (температура кипения дибутилового эфира при атмосферном давлении). Диэтилоксалат можно легко получить из дигидрата щавелевой кислоты с азеотропной отгонкой воды, выделяющейся при реакции, и гидратной воды в виде тройного азеотропа с четыреххлористым углеродом или двойного азеотропа с этиловым спиртом с последующей сушкой его и возвратом в реакционную смесь [98, 99].

При окислении щавелевой кислоты до углекислого газа применяются такие окислители, как перекись водорода, перманганаты, хроматы, соли четырехвалентного церия. Щавелевая кислота сравнительно устойчива к действию азотной кислоты, которая используется в процессе получения ее из углеводов или жирных кислот. При электролитическом восстановлении щавелевой кислоты образуются глиоксалевая и гликолевая кислоты.

Хлорангидрид щавелевой кислоты можно получить, действуя на кислоту пятихлористым фосфором [100, 101]. Хлористый тионил в этой реакции оказывается неэффективным. Оксалилхлорид можно получить также из фосгена и окиси углерода [102] и каталитическим разложением эфира тетрахлорэтиленгликоля [103] или *бис*-(трихлорметил)оксалата, продукта хлорирования диметилового эфира [104].

В. Синтез

Существует несколько путей получения щавелевой кислоты, представляющих промышленный интерес. В ряде их применяются дешевые исходные вещества или даже отходы, например древесные опилки, целлюлозный щелок, сердцевина кукурузных початков, овсяная или рисовая лузга, лигнин, торф и бурый уголь, однако из-за транспортных расходов и цен на другие реактивы тот или иной процесс может быть экономически невыгодным.

1. ЩЕЛОЧНОЕ ПЛАВЛЕНИЕ

Древесные опилки или другие отходы целлюлозы смешивают с каустической содой и небольшим количеством воды и нагревают такую смесь в присутствии воздуха до 200—210 °С. При реакции получается нерастворимый оксалат кальция, который выпадает в осадок, кислоту из него выделяют обработкой серной кислотой. В процессе щелочного плавления образуются также окись углерода и углекислый газ. Ясно, что каустическая сода и серная кислота стоят дороже, чем древесные опилки, поэтому каустическую соду необходимо регенерировать и использовать в повторных циклах. Выход щавелевой кислоты в расчете на древесные опилки составляет 50—80 вес.% [105—114].

При непрерывном методе производства щавелевой кислоты щелочным плавлением, осуществленном на пилотной установке, выход щавелевой кислоты 79% [115—117]. При проектировании промышленного производства планируется выход 65%. При таком методе образуется также уксусная кислота с выходом до 18% и муравьиная кислота с выходом до 3,8%.

2. ОКИСЛЕНИЕ УГЛЕВОДОВ АЗОТНОЙ КИСЛОТОЙ

При окислении углеводов азотной кислотой используют главным образом моносахарид, образующийся при предварительном гидролизе углеводов [118, 119]. Реакция моносахарида с азотной кислотой идет по схеме

$$C_6H_{12}O_6+6HNO_3 \longrightarrow 3HOOC-COOH+6NO+6H_2O.$$

Исследовано окисление таких исходных веществ, как сердцевина кукурузных початков [111], древесные опилки [120], гидролизный лигнин [121] и фурфурол [122]. Можно также использовать этиленгликоль [123], причем в этом случае выход щавелевой кислоты достигает 93% [124].

Как катализаторы в этом процессе применяются соединения ванадия, молибдена [125], марганца [125], железа [126, 127], причем наиболее часто используют смеси ванадиевых и железных соединений [128]. Пятиокись ванадия катализирует также окисление щавелевой кислоты. Поэтому нужно очень строго подходить к выбору условий реакции, в частности, температура окисления должна составлять 70 °С [118]. При реакции, особенно при пониженных температурах, образуется еще винная кислота, смесь изомеров можно выделить осаждением в виде солей цинка или солей других металлов [129, 130], а также кристаллизацией при температуре —10 °С [131].

3. РАЗЛОЖЕНИЕ ФОРМИАТА НАТРИЯ

На протяжении нескольких десятилетий наиболее важным в практическом отношении методом получения щавелевой кислоты было разложение формиата натрия, который образуется с выходом более 90% при взаимодействии окиси углерода с гидроокисью натрия под давлением:

$$CO+NaOH \longrightarrow NaOOCH.$$

При быстром повышении температуры до 360—420 °С энергично идет экзотермическая реакция, приводящая к образованию оксалата натрия с выходом 90%:

$$2NaOOCH \longrightarrow NaOOC-COONa+H_2.$$

При медленном же нагревании формиата натрия до несколько более низких температур (300 °С) он разлагается с образованием в основном карбоната натрия

$$2NaOOCH \longrightarrow Na_2CO_3+CO+H_2.$$

В одном из старых немецких патентов описывается применение небольших количеств гидроокиси натрия в качестве катализатора разложения, в присутствии которого реакция идет гладко при температуре 360 °С [132]. При использовании больших количеств гидроокиси натрия она реагирует с образующимся оксалатом натрия, давая карбонат натрия и водород [133]. Выход карбонатов возрастает также в присутствии небольших количеств солей кальция или окиси магния, при этом, естественно, выход оксалата уменьшается [134].

Образующийся оксалат натрия представляет собой легкий, пушистый продукт, однако поскольку при выгрузке его из реактора попадание воздуха исключается, то возможность взрыва за счет захваченного водорода сводится на нет [114, 135]. В результате последующей обработки водой, в которой оксалат натрия плохо растворим, удаляется карбонат натрия и остается весьма чистый оксалат. Для получения чистой щавелевой кислоты оксалат натрия обрабатывают известью, а образующийся оксалат кальция — серной кислотой, как и в методе, который был описан выше.

Метод получения щавелевой кислоты разложением формиата натрия был подробно описан еще в конце XIX — начале XX в. [80, 114], более

новые работы связаны с именами советских и румынских исследователей [136, 137]. По некоторым данным, при использовании формиата калия удается достигнуть несколько более высоких выходов, чем при разложении формиата натрия [138, 139].

4. ФЕРМЕНТАТИВНЫЙ ГИДРОЛИЗ

Щавелевая кислота образуется также в ферментативных процессах под действием различных микроорганизмов; промышленное значение имеет получение ее как побочного продукта при производстве лимонной кислоты.

5. ОКИСЛЕНИЕ ПРОПИЛЕНА

Хотя Бертло описал получение щавелевой кислоты окислением этилена и пропилена еще в 1867 г., только сравнительно недавно на эти вещества обратили внимание как на исходные для получения этой кислоты. Пропилен можно окислять «смешанной» кислотой (смесь азотной и серной кислот) [140] или двуокисью азота, а затем смешанной кислотой [141]. Кислородом можно окислить выделяющуюся окись азота до двуокиси азота, которую используют в повторном цикле [142]. Выход щавелевой кислоты повышается при применении таких катализаторов, как соли железа, хрома, алюминия, олова и висмута, а также иод [143]. До щавелевой кислоты этилен окисляется также в присутствии солей палладия и ртути [144]. В отсутствие таких катализаторов щавелевую кислоту можно получить с выходом до 82% (в расчете на вступивший в реакцию этилен) при тщательном соблюдении условий реакции [145]. В таком процессе можно также использовать ацетилен [146—150].

6. КАРБОНИЛИРОВАНИЕ

Щавелевая кислота образуется с выходом 29% в результате обратимой реакции окиси углерода с карбонатом калия при 470 °С и давлении 243 атм [151]. Диэтилоксалат можно получить взаимодействием окиси углерода с этилортоформиатом в этаноле, содержащем хлористые палладий и железо (вместо хлористого железа иногда используют хлористую медь) [152].

Г. Физические свойства

Щавелевая кислота существует в трех формах: моноклинной пластинчатой или призматической форме дигидрата (пространственная группа $P2_1/n$); орторомбической бипирамидальной безводной форме (α-щавелевая кислота, пространственная группа P_{cab}) и моноклинной призматической безводной форме (β-щавелевая кислота, пространственная группа $P2_1/c$) [153—170]. При кристаллизации из воды образуется пластинчатый поликристаллический дигидрат, включающий маточный раствор; призматические монокристаллы высокой степени частоты растут лучше всего из растворов в смеси ацетона с водой [154]. α-Щавелевая кислота образуется путем дегидратации гидрата при температуре ниже 97 °С, а также при кристаллизации из теплой азотной или уксусной кислоты; β-форма получается при кристаллизации из азотной кислоты при комнатной температуре, в результате возгонки или экстракции дигидрата кипящим бензолом.

Благодаря высокой летучести безводную щавелевую кислоту в небольших количествах можно очищать вакуум-возгонкой. При 60 °С давление ее паров составляет 0,01 мм рт. ст., при 105 °С — примерно 0,53 мм рт. ст. [171].

Щавелевая кислота умеренно растворима в холодной кислоте, но хорошо растворяется в горячей воде. Растворимость ее можно описать следую-

щими уравнениями [81, 172]:

S, г/100 г H_2O (0,5—70° С) = 3,543 + 0,1759016 (t — 0,5) +
+ 0,002721258 (t — 0,5)^2 + 0,0001039899 (t — 0,5)^3,

S', г/100 г раствора (0—60° С) = 3,42 + 0,168t + 0,0048t^2,

S', г/100 г раствора (50—90° С) = 0,333t + 0,003t^2.

В обычных органических растворителях щавелевая кислота растворяется в следующих количествах (на 100 г растворителя): в 90%-ном этаноле 14,7 г при 15 °С; в 100%-ном этаноле 23,73 г при 15 °С; в серном эфире 1,47 г дигидрата и 23,59 г безводной кислоты. Джонсон и Талбот [173] для разделения щавелевой и янтарной кислот использовали противоточную систему, состоящую из бутанола-1 и воды.

Щавелевая кислота относится к сильным кислотам, кислотность ее близка к кислотности дихлоруксусной кислоты, но несколько выше, чем кислотность фосфорной и сернистой кислот, а также чем кислотность второго кислого атома водорода серной кислоты. Оксалатные ионы в водном растворе охарактеризованы спектрами комбинационного рассеяния и ИК-спектрами [174].

Ряд важных характеристик щавелевой кислоты представлен в табл. 1.3.

Таблица 1.3

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЩАВЕЛЕВОЙ КИСЛОТЫ

Свойство	Показатели свойств	
	дигидрата щавелевой кислоты	безводной щавелевой кислоты
Молекулярный вес	126,07	90,04
Т. пл., °С	101,5	187 (с разл.)
Дифференциальный термический анализ, эндотермы [175], °С	110, 120, 125, 150, 195	—
Давление паров lg p (мм рт. ст.)	—(2741,9) (1/T) + + 9,603 (20—97 °С) [164]	—(4726,9499) (1/T) + + 12,22292 (60—105 °С) [171]
Плотность, г/см^3	1,650 (20 °С)	α : 1,900; β : 1,895
Удельный объем [87], мг/г	—	0,5758 + 2,137·10^{-4} t — — 0,705·10^{-6} t^2
Показатель преломления	N_x = 1,417; N_y = 1,505; N_z = 1,550 [65]	α : N_x = 1,445; N_y = 1,540; N_z = 1,638 [167] β : N_x = 1,445; N_y = 1,523; N_z = 1,631 [167]
Теплоемкость c_p [176], Дж/г		
от —200 до +50 °С	—	1,084 + 0,00319t
от 0 до +99,6 °С	—	1,31
Теплопроводность от —190 до 0 °С [177], 10^{-4} Вт/см·град	—	90 (1 — 58t·10^{-4})
Коэффициент расширения при 25 °С [87], мл/г·град	—	1,784·10^{-4}
Внутренняя энергия [87], кал/г·атм	—	— 1,29·10^{-3}
Теплота сгорания [87], кал/г	—	654,7
Теплота образования [87], ккал/моль	—	196,2
Дипольный момент в диоксане при 25° С [178]	—	2,63
Растворимость [179], г/100 г H_2O		
при 0 °С	—	3,5
при 20 °С	—	9,5
при 40 °С	—	21,5
при 60 °С	—	44,3
при 80 °С	—	84,7
Теплота растворения в воде [180], кДж/моль	—35,5	—9,58
Константы ионизации в воде при 25 °С		
K_1 [181]	5,36·10^{-2}	
K_2 [182]	5,42·10^{-5}	

Д. Аналитические данные

В литературе приводятся технические условия и методы оценки промышленной щавелевой кислоты со степенью чистоты примерно 99,5% [183—185].

Щавелевая кислота является одновременно сильной кислотой и восстановителем, поэтому для ее анализа можно применять ацидометрические и оксидиметрические методы. Однако, прежде чем остановиться на том или другом методе анализа, необходимо установить предысторию образца, в котором могут присутствовать примеси кислотного характера, восстановители, а также вещества обоих типов, как, например, малоновая кислота. При оксидиметрическом титровании применяются растворы перманганата, бромата (в присутствии бромной ртути) или четырехвалентного церия. Титр титранта устанавливается по стандартному веществу, для перманганата таким стандартом служит чистый оксалат натрия. Определение титра и анализ пробы вещества необходимо проводить в одинаковых условиях, несоблюдение их приводит к ошибочным результатам. Рекомендуется добавлять сначала 90% перманганата при комнатной температуре, а оставшееся его количество вносить при 55—60 °С [186—187].

Для анализа щавелевой кислоты используют прецизионные дифференциальные потенциометрический [188] и кулонометрический [155] методы. Описано также кондуктометрическое титрование щавелевой кислоты в неводных растворах [189].

Смеси дикарбоновых кислот можно эффективно разделять с помощью газожидкостной хроматографии [190]. Для этого из кислот получают их диметиловые эфиры, которые впрыскивают в колонку, наполненную хромосорбом W, с нанесенным на него диэтиленгликольсукцинатом.

Для отделения щавелевой кислоты от ее гомологов и других кислот, использующихся в качестве пластификаторов, с успехом можно применять тонкослойную хроматографию на силикагеле [191]. В качестве растворителя применяют смесь 96%-ного этанола, воды и 25%-ного аммиака в объемном соотношении 100 : 12 : 16. На силикагелевых пластинах щавелевую кислоту отделяют также от малоновой, малеиновой, янтарной и винной кислот [192]. Разделение, как отмечают, идет более эффективно при использовании кислых, а не щелочных растворителей, например, в качестве растворителя применяют смесь бутанола, 85%-ной муравьиной кислоты и воды в соотношении 7 : 3 : 12.

Щавелевую кислоту анализируют также методом хроматографии на бумаге [193, 194].

Е. Токсичность

Щавелевая кислота оказывает вредное действие на организмы и как сильная кислота, и как вещество, связывающее кальций крови. Случайные кратковременные воздействия сухой твердой кислоты на кожу остаются без последствий, тогда как длительные контакты нередко приводят к дерматитам. Если не оказать соответствующую первую помощь, то при таких воздействиях возникают язвенные поражения кожи. В результате действия щавелевой кислоты (в виде пыли или паров) на слизистые оболочки появляются симптомы раздражения глаз и верхних дыхательных путей, язвенные поражения в полости носа и в зеве, носовые кровотечения, головные боли, раздражительность и нервозность. Большие дозы нередко вызывают хронический кашель, рвоту и общее истощение. Проникая в организм через желудочно-кишечный тракт, щавелевая кислота вызывает поражение слизистых, сопровождающееся рвотой, острыми болями в животе, коллапсом,

приводящим к смерти. Закупорка почечных канальцев оксалатом кальция и связанная с ней почечная недостаточность обусловлены способностью щавелевой кислоты вызывать осаждение кальция крови. Более подробные сведения по токсикологии щавелевой кислоты можно найти в работах [195—197].

Ж. Применение для производства полимеров

1. СЛОЖНЫЕ ПОЛИЭФИРЫ

То, что щавелевая кислота не находит большого применения в производстве полимеров, объясняется ее термической нестойкостью и тем, что полимеры на ее основе не обладают часто требуемым комплексом свойств. Сложные полиэфиры щавелевой кислоты имеют высокие температуры плавления, но характеризуются низкой гидролитической и термической стабильностью. Ряд полиоксалатов был синтезирован и охарактеризован Карозерсом с сотр. [198]. При взаимодействии этиленгликоля с диэтилоксалатом получается полимерный продукт, из которого перегонкой в вакууме можно выделить шестичленное гетероциклическое соединение с выходом около 50%. И мономер, и полимер одинаково неустойчивы при комнатной температуре и взаимно переходят друг в друга. Полимеры на основе триметиленгликоля и высших гликолей уже самопроизвольно не деполимеризуются.

В поликонденсации лучше использовать не саму кислоту, а ее эфиры; это обусловлено тем, что щавелевая кислота декарбоксилируется уже при 170 °С, причем в присутствии гликолей температура начала декарбоксилирования становится еще ниже. В качестве катализаторов получения полиэфиров рекомендуется применять металлоорганические соединения алюминия [199].

2. ПОЛИАМИДЫ

Полигексаметиленоксамид отличается рядом положительных свойств, а именно: высокой температурой плавления, жесткостью и низкой чувствительностью к влаге. В ряду полиамидных гомологов последняя характеристика полигексаметиленоксамида достаточно аномальна, но особого удивления она не вызывает, если учесть, что сам оксамид плохо растворим в воде (0,04 г/100 г). При нагревании до температуры плавления (320 °С) этот полиамид начинает разлагаться с выделением газообразных продуктов. Следовательно, поликонденсацией в расплаве высокомолекулярный полигексаметиленоксамид получить нельзя, поэтому этот полимер синтезируют, используя оксалилхлорид в растворе или газообразной форме в межфазной поликонденсации с водным раствором диамина [200, 201], а также ионной полимеризацией циклического мономерного оксамида [202]. Имеются данные [203], что при поликонденсации дибутилоксалата и гексаметилендиамина в расплаве и твердой фазе каталитический эффект оказывают такие соединения, как фторид трехвалентной сурьмы и окись трехвалентного мышьяка, что позволяет избежать продолжительного нагревания [203].

Большой интерес представляет использование полиоксамидов для модификации свойств других полиамидов, а также в синтезе сополиамидов.

Полиоксамиды с более низкими температурами плавления можно получить, используя длинноцепочечные, разветвленные или некоторые ароматические диамины, а также путем синтеза смешанных полиамидов, исходя из смеси различных дикарбоновых кислот или диаминов.

Имеются сведения о простых полиоксамидах, не уступающих лучшим полиадипамидам по формуемости в волокно и по прочности волокна [204]. Волокно из полиоксамида на основе 2-метилгексаметилендиамина устойчиво к колебаниям температуры и влажности, а по светостойкости и термо-

стойкости не уступает другим полиамидным волокнам. Применяющийся в синтезе такого полиоксамида дибутилоксалат не должен содержать примесей кислот, которые катализируют деструкцию. По этой причине полиоксамид, синтезированный газофазной поликонденсацией, по термостойкости уступает полимеру, полученному поликонденсацией в расплаве [205].

III. МАЛОНОВАЯ КИСЛОТА

А. Введение

Впервые малоновая кислота была получена в 1858 г. Дессене путем окисления бихроматом яблочной (маликовой) кислоты

$$HOOCCH(OH)CH_2COOH,$$

который и дал ей название, основываясь на названии исходной кислоты. Малоновая кислота встречается в свекле и получается в виде кальциевой соды при упаривании свекловичного сока.

Остановимся кратко на некоторых ранних способах синтеза малоновой кислоты, которые не утратили интереса и в настоящее время. Кольбе получил эту кислоту путем гидролиза циануксусной кислоты, Генри применял этилцианоацетат, а Байер — барбитуровую кислоту, причем все эти работы относятся к 1864 г. В 1867 г. Бертло синтезировал ее окислением аллена или пропилена на холоду, Генри в 1886 г. выделил ее при гидролизе малонитрила; а Дильс и Вольф — гидратацией субокиси углерода C_3O_2 (1906 г.). Годом позже Эндеман синтезировал малоновую кислоту окислением абиетиновой кислоты.

В литературе можно найти данные только по объемам производства диэтилмалоната, которое в 1951 г. достигало 545 т, а к 1959 г. (последнему году, данные по которому опубликованы) оно снизилось до 267 т. В 1964 г. было продано 275 т диэтилмалоната, а в 1953 г.— всего 73,5 т. После 1964 г. данные по производству малоновой кислоты не публикуются в США, производством ее заняты фирмы Abbott Laboratories, Eli Lilly и Kay-Fries Chemicals. Основное применение малоновая кислота находит в виде своего диэтилового эфира в фармацевтической промышленности.

Б. Химические свойства

Малоновая кислота вступает во все обычные реакции, характерные для карбоновых кислот, кроме того вследствие активации ее метиленовой группы двумя соседними карбоксильными группами малоновая кислота имеет ряд специфических реакций.

По термической стабильности малоновая кислота уступает всем дикарбоновым кислотам, она разлагается на углекислый газ и уксусную кислоту при нагревании в твердом состоянии при температуре на несколько градусов ниже температуры плавления. Так как при 95—100 °С малоновая кислота весьма устойчива, ее можно очищать вакуум-сублимацией. Разложение в расплаве — самокаталитическая реакция, причем кажущаяся константа реакции первого порядка $k = 3{,}87 \cdot 10^{-4}$ (139,6 °С), $\Delta H^{\neq} = 35{,}8$ ккал/моль, $\Delta S^{\neq} = 11{,}9$ энтр. ед. [206]. Механизм межмолекулярного разложения весьма похож на механизм, наблюдающийся в среде органических оснований [207] и карбоновых кислот [208]. Ряд веществ (порошкообразные алюминий, магний, хлористый цинк, окись кальция, кислый сульфат калия и вода) катализирует разложение при 115—116 °С [209].

В водных растворах реакция разложения малоновой кислоты имеет кажущийся первый порядок. Скорость разложения при 80 и 90 °С равна

$2{,}12 \cdot 10^{-6}$ и $7{,}11 \cdot 10^{-6}$ $с^{-1}$ соответственно [210]. Кислый малонатный ион несколько более устойчив, константы его разложения при 80 и 90 °С равны $0{,}24 \cdot 10^{-6}$ и $0{,}71 \cdot 10^{-6}$ $с^{-1}$ соответственно. Водные растворы нейтрального малоната натрия устойчивы при нагревании до 125 °С [211]. Фотохимическое разложение малоновой кислоты в растворе идет с более высоким квантовым выходом (примерно 0,5 молекулы на квант) [212], чем разложение растворов щавелевой кислоты (0,001—0,01 молекулы на квант) [97].

В процессе дегидратации малоновой кислоты пятиокисью фосфора получается не малоновый ангидрид, который вообще неизвестен, а недокись углерода [213]. Ангидриды же алкилзамещенных малоновых кислот известны [214].

При окислении малоновой кислоты в мягких условиях образуется мезоксалевая кислота, в более же жестких условиях она может окисляться до щавелевой и муравьиной кислот и углекислого газа.

При взаимодействии малоновой кислоты с алифатическими альдегидами образуются при низких температурах алкилиденмалоновые кислоты; в условиях декарбоксилирования последние дают смесь α,β- и β,γ-ненасыщенных кислот [215—217].

Реакция малоновой кислоты с бромом и хлором приводит к образованию соответствующих дибром- и дихлормалоновой кислот. Монохлормалоновая кислота получается при реакции кислоты с хлористым сульфурилом в серном эфире [218].

В большинстве реакций с участием активной метиленовой группы применяются диэфиры малоновой кислоты. Одна из наиболее важных реакций — образование натрий- или динатриймалонового эфира, являющегося промежуточным соединением при синтезе различных ациклических и циклических моно- и дикарбоновых кислот [219]. Важной реакцией является присоединение к α,β-ненасыщенным соединениям, известное как реакция Михаэля [220]. Альдегиды реагируют и с эфирами, и с самой малоновой кислотой: в мягких условиях при реакции с формальдегидом образуется бисметилольное производное [221] или (в более щелочной среде) получается метилендималоновый эфир [222].

В. Синтез

1. ПОЛУЧЕНИЕ ИЗ ХЛОРАЦЕТАТА НАТРИЯ И ЦИАНИСТОГО НАТРИЯ

Малоновую кислоту удобно получать, используя в качестве исходного вещества хлоруксусную кислоту [223].

$$2ClCH_2COOH + Na_2CO_3 \longrightarrow 2ClCH_2COONa + CO_2 + H_2O,$$

$$ClCH_2COONa + NaCN \longrightarrow NCCH_2COONa + NaCl,$$

$$NCCH_2COONa + H_2O + NaOH \longrightarrow NaOOCCH_2COONa + NH_3.$$

Вторая стадия процесса, цианирование, — сильно экзотермическая реакция, поэтому при ее проведении температура не должна достигать 95 °С. При несоблюдении этих условий реакция становится неконтролируемой, начинается выделение цианистого водорода, при этом хлорацетат натрия превращается в гликолят. В зависимости от того, что является целевым продуктом реакции, малоновая кислота или ее диэтиловый эфир, после гидролиза нитрильной группы возможны два пути продолжения реакции. По принятому в настоящее время наиболее практически важному промышленному методу сухую смесь малоната натрия и хлористого натрия превращают в диэтилмалонат.

$$NaOOCCH_2COONa + H_2SO_4 \longrightarrow HOOCCH_2COOH + Na_2SO_4,$$

$$HOOCCH_2COOH + 2C_2H_5OH \longrightarrow C_2H_5OOCCH_2COOC_2H_5 + 2H_2O.$$

Для получения малоновой кислоты ее можно отделить от хлористого натрия осаждением в виде малоната кальция с последующей регенерацией кислоты. Другой более удобный способ получения свободной малоновой кислоты — гидролиз диэтилмалоната [224].

Описано по крайней мере три варианта пилотных установок по производству диэтилмалоната, основное различие между которыми заключается в способе обработки промежуточной малоновой кислоты. По одному методу малоновую кислоту не выделяют из раствора, а сразу превращают в диэфир [225]. В двух других процессах малоновую кислоту выделяют из раствора в виде неочищенной твердой смеси малоната натрия и хлористого натрия [226] или в виде малоната кальция [227]. В сборнике «Синтезы органических препаратов» [228] приводится лабораторная методика получения диэфира в количестве примерно 450 г.

2. ПОЛУЧЕНИЕ ИЗ АЦЕТАТА КАЛИЯ И УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА

Ацетат калия можно карбоксилировать в присутствии карбоната калия, двуокиси кремния с высокоразвитой поверхностью и катализатора [229—231]

$$CH_3COOK + CO_2 \longrightarrow [HOOCCH_2COOK],$$

$$[HOOCCH_2COOK] + K_2CO_3 \longrightarrow KOOCCH_2COOK + KHCO_3.$$

На таких катализаторах, как железо, его окись или окись кадмия, реакция идет при 300 °С и давлении углекислого газа 500 атм. Выход малоната калия колеблется от 40 до 75%, причем наиболее высокого выхода удается достичь при использовании железного порошка.

3. ПОЛУЧЕНИЕ ХЛОРАНГИДРИДА МАЛОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Хлорангидрид малоновой кислоты, представляющий собой жидкость с т. кип. 58—60 °С (28 мм рт. ст.) и $n_D^{29} = 1{,}4572$, является высокореакционноспособным мономером. При использовании его поликонденсацию можно проводить при значительно более низких температурах, чем те, которые требуются при поликонденсации менее реакционноспособных и термически нестойких кислоты или ее диэфира. Хлорангидрид можно получить обработкой кислоты хлористым тионилом [232—234] или пятихлористым фосфором [235], а также действием хлористого водорода на недокись углерода [213].

4. ДРУГИЕ СПОСОБЫ СИНТЕЗА

Малонат натрия получают действием углекислого газа на α-натрийацетат натрия [236, 237].

$$NaCH_2COONa + CO_2 \longrightarrow NaOOCCH_2COONa.$$

В результате реакции этил-α-бромацетата с цинком и углекислым газом при 80 °С и давлении 25 атм в тетрагидрофуране получается полуэфир малоновой кислоты с выходом 16,5% [238]. В тех же условиях метил-α-бромизобутират дает полуэфир диметилмалоновой кислоты с выходом 50%. В отличие от диоксана, также облегчающего карбоксилирование, ациклические алифатические простые эфиры не оказывают аналогичного действия. α-Хлорэфиры — значительно менее реакционноспособные соединения.

При медленном электрохимическом окислении пропиолактона в щелочном растворе можно получить малоновую кислоту [239].

Другим потенциальным способом получения малоновой кислоты является гидролиз малонитрила. Малонитрил получают взаимодействием циани-

стого водорода с ацетонитрилом в горячей трубке, при этом превращение достигает 16—18% [240, 241]. При проведении реакции при температуре 840 °С в течение 6,5 с в присутствии хлора как катализатора выход можно довести до 65—69% [242]. Малонитрил можно получить также реакцией ацетонитрила с цианистым водородом [243], цианом [244] или неочищенным продуктом реакции цианистого водорода и хлора [245], а также путем взаимодействия аммиака с хлорацетиленом [246].

Г. Физические свойства

Малоновая кислота является диморфным соединением, имеющим ромбическую форму (α-малоновая кислота) при температурах выше 80 °С и триклинную форму (β-малоновая кислота), которая устойчива при комнатной температуре [247]. Кристаллы β-малоновой кислоты имеют форму игл или узких полосок [65]. Пространственная группа — $P\bar{1}$. Три атома углерода расположены в одной плоскости, причем одна из карбоксильных групп лишь немного отклоняется от плоскости (13°), а вторая находится под углом 90° к плоскости атомов углерода. Молекула малоновой кислоты не может быть плоской, так как тогда атомы кислорода двух карбоксильных групп должны были бы находиться на расстоянии примерно 2,2 Å, что меньше расстояния, требуемого вандерваальсовыми радиусами [248].

Для β-малоновой кислоты сняты спектры в инфракрасной [249, 250] и ближней инфракрасной [161] областях, а также спектры комбинационного рассеяния [251].

Таблица 1.4

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАЛОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Свойство	Показатели свойств
Молекулярный вес	104,06
Температура плавления, °С	134—136 (с разл.)
Дифференциальный термический анализ, эндотермы [175], °С	105, 106, 190, 290
Плотность при 16 °С [255], г/см^3	1,619
Удельный объем [87], мл/г	$0,6250+0,900\cdot10^{-4}t+0,446\cdot10^{-6}t^2$
Показатель преломления β-формы [65]	$N_x=1,448$, $N_y=1,488$, $N_z=1,578$
Теплоемкость c_p при 20 °С [256], Дж/г	1,15
Коэффициент расширения при 25 °С [87], мл/г·град	1,123
Внутренняя энергия [87], кал/г·атм	—0,81
Теплота сгорания [87], кал/г	1983,5
Теплота образования [87], ккал/моль	212,97
Дипольный момент в диоксане при 25 °С [178]	2,57
Растворимость [а] [257], г/100 г H_2O	
при 0 °С	108
при 20 °С	152
при 40 °С	212
при 60 °С	292
при 80 °С	455
Теплота растворения в воде [180], кДж/моль	—18,8
Константы ионизации в воде при 25 °С	
K_1 [б] [258]	$1,4236\cdot10^{-3}$
K_2 [259]	$2,014\cdot10^{-6}$

[а] В пересчете с концентрации в граммах на 100 г раствора на концентрацию в граммах на 100 г H_2O.

[б] В литературе имеются разные значения K_1. См. также [67] и [260].

Малоновая кислота очень хорошо растворима в воде. В интервале температур 0—50 °С справедливо следующее выражение для растворимости:

$$\lg\frac{1}{x}=486{,}26\frac{1}{T}-0{,}978,$$

где x — мольная доля растворяемого вещества, T — абсолютная температура [252]. Ниже приведены данные по растворимости малоновой кислоты в наиболее распространенных органических растворителях (на 100 г раствора): в метаноле 52,5 г при 19 °С; в этаноле 40,1 г при 19 °С; в пропаноле-1 29,5 г при 19 °С; в изобутаноле 21,2 г при 19 °С; в диэтиловом эфире 6,25 г при 0 °С; 10,5 г при 30 °С; в пиридине 14,6 г при 26 °С; в бензоле 0,0014 г при 25 °С [253].

Малоновая кислота относится к разряду сильных кислот. Являясь несколько более слабой, чем щавелевая, она сильнее муравьиной и сравнима по кислотности с хлоруксусной кислотой. Как и можно было ожидать, ее водные растворы вызывают коррозию. Различные металлы под действием 0,1 н. растворов малоновой кислоты в воде корродируют по-разному в следующем порядке: Al < Cu < Fe < Sn < Pb [254]. Основные характеристики малоновой кислоты представлены в табл. 1.4.

Д. Аналитические данные

Для анализа малоновой кислоты пригодны обычные титриметрические методы: ацидиметрические и оксидиметрические. Описаны также потенциометрический [260, 261] и кондуктометрический [189] методы.

Для определения в эфирах малоновой кислоты гомологов хорошие результаты дает применение газожидкостной хроматографии [262]. Осуществлен также количественный анализ различных гомологов, количественно исследовано превращение в диметиловые эфиры [190]. Для ряда диметиловых эфиров, в том числе оксалатов, малонатов и сукцинатов, оценена чувствительность катарометра [263]. В ряду диметиловых эфиров различных дикарбоновых кислот, начиная от щавелевой и кончая себациновой, определена молярная чувствительность радиевого ионизационного детектора [264]. Вплоть до пимелата наблюдается чередование молярной чувствительности как функции числа атомов углерода в молекуле дикарбоновой кислоты.

Для анализа малоновой кислоты применяли также бумажную [193, 194] и тонкослойную хроматографию [191, 265]. Описана хроматография щавелевой, малоновой, янтарной и высших дикарбоновых кислот на ионообменных смолах [266].

Е. Токсичность

Малоновую кислоту следует относить к разряду токсичных химических веществ на том основании, что это сильная кислота, кальциевая соль которой нерастворима. Вместе с тем у малоновой кислоты эти свойства выражены не так сильно, как у щавелевой кислоты. Большие дозы малоната натрия при подкожном введении кроликам подавляли активность фермента сукцинатдегидрогеназы в миокарде и вызывали расстройства дыхания, связанные с накоплением молочной кислоты [267]. LD_{50} малоновой кислоты при внутривенном введении кроликам составляет 0,0064 моль/кг [268].

Ж. Применение для производства полимеров

Малоновая кислота, ее производные и полимеры на ее основе отличаются низкой термической и окислительной устойчивостью, что обусловлено большой подвижностью ее метиленовой группы, активированной двумя соседними карбонильными группами. Отсюда понятно, почему малоновая кислота мало применяется в синтезе полимеров. Полиэтиленмалонат, впервые синтезированный Карозерсом и Арвином [269], при комнатной температуре представляет собой жидкое вещество. Вместе с тем полиэфир на основе неопентилгликоля и диметилмалоновой кислоты является линейным микрокристаллическим волокнообразующим полимером с высокой температурой плавления (261—268 °С) [270]. Сначала в расплаве при 160 °С получают преполимер, который подвергают затем поликонденсации в твердой фазе. Улучшенные свойства такого полиэфира по сравнению с полиэтиленмалонатом объясняются как большей устойчивостью исходных веществ, так и повышенной жесткостью цепей этого полимера

$$-\left[-OCH_2C(CH_3)_2CH_2OC(O)C(CH_3)_2C(O)-\right]_n-$$

IV. ЯНТАРНАЯ КИСЛОТА

А. Введение

Из дикарбоновых кислот в природе, по-видимому, наиболее распространена янтарная кислота, встречающаяся во многих видах растительной жизни. Агрикола описал ее еще в 1546 г. как один из продуктов деструктивной перегонки янтаря (по-латински *sucinum*). Лемери впервые в 1675 г. определил, что по своей природе это вещество относится к классу кислот, а в 1774 г. Виглеб доказал, что она присутствует в янтаре как таковая, а не образуется при его разложении. Берцелиус в 1815 г., а Либих и Вёлер в 1830 г. установили ее элементный состав.

При синтезе ее окислением жирных кислот азотной кислотой использовали стеариновую кислоту (Бромайз, 1840 г.), масляную кислоту (Дессене, 1850 г.), себациновую и азелаиновую кислоты (Арппе, 1855 г.). В 1855 г. Шмидт получил янтарную кислоту ферментацией сахара. В 1861 г. Кекуле синтезировал ее восстановлением малеиновой или фумаровой кислоты амальгамой натрия, Симпсон получил ее гидролизом сукцинонитрила. Синтез ее электролитическим методом Кольбе впервые описан в 1891 г. Брауном и Уолкером, а в 1899 г. Мориц и Волфенштайн показали, что она образуется при окислении уксусной кислоты персульфатом калия. Паал и Джерум получили ее в 1908 г. гидрированием водного малеата натрия на коллоидальном палладии, а год спустя Вавон — гидрированием малеиновой кислоты в спирте с платиновой чернью.

В США в 1947 г. производилось 27 т янтарной кислоты, а янтарного ангидрида в 1953 г.— 120 т. До 1966 г. янтарную кислоту получали фирмы J. T. Baker Chemical Co. и Allied Chemical Co., все производство ангидрида принадлежало фирме Allied Chemical Co. Основное применение янтарной кислоты и ее производных связано с фармацевтической промышленностью.

Б. Химические свойства

По термической стабильности янтарная кислота превосходит два своих низших гомолога. По данным Коршака и Рогожина [93], температура ее разложения составляет 290—310 °С. Однако при поликонденсации янтарной кислоты и этиленгликоля при температуре 270 °С углекислого газа выделяется в три раза больше, чем при температуре 240 °С, поэтому получающийся полиэфир имеет небольшое содержание концевых карбоксильных групп. При нагревании янтарной кислоты в течение 5 ч при 255—260 °С в инертной жидкости образуется дилактон γ-кетопимелиновой кислоты и смола [271, 272].

В отличие от своих двух низших гомологов янтарная кислота имеет ангидрид. Циклический ангидрид янтарной кислоты образуется при нагревании кислоты в вакууме или в присутствии дегидратирующих агентов, например хлористого ацетила [273], хлорокиси фосфора [274] или уксусного ангидрида.

Эфиры янтарной кислоты термически более стойки, чем сама кислота, и легко получаются обычными способами. Полуэфиры образуются при действии спирта на ангидрид. Карбоксильная группа таких полуэфиров достаточно кислая и вызывает медленное диспропорционирование полуэфира на диэфир и кислоту. Хлорангидрид полуэфира [275] и хлорангидрид янтарной кислоты [276] получают с использованием в качестве хлорирующего агента хлористого тионила. Синтез хлорангидрида янтарной кислоты ведут в присутствии каталитических количеств пиридина, так как иначе образуется янтарный ангидрид.

Реакцией достаточно специфической для эфиров янтарной кислоты является конденсация Штоббе, заключающаяся в том, что альдегид или кетон в присутствии эквимолярных количеств основания образует алкилиденсукцинат [277].

Кроме обычных амидов, янтарная кислота образует при нагревании с аммиаком циклический сукцинимид. В этой реакции вместо кислоты можно использовать ее ангидрид. Галогенированием сукцинимида получают N-галосукцинимид, который представляет собой мягкий галогенирующий агент, представляющий также интерес для использования в качестве дезинфицирующего средства.

Янтарная кислота намного устойчивее к действию окислителей по сравнению с малоновой кислотой и несколько превосходит в этом отношении глутаровую кислоту. Например, янтарная кислота не изменяется под действием перманганата в нейтральной среде при комнатной температуре, ее можно перекристаллизовывать из азотной кислоты. Много внимания уделяется исследованию окисления янтарной кислоты под действием перекиси водорода в присутствии катализаторов, что представляет большой интерес для биохимии.

В. Синтез

1. ПОЛУЧЕНИЕ ИЗ МАЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ ИЛИ ЕЕ АНГИДРИДА

Малеиновый ангидрид, по-видимому, является наиболее важным исходным веществом для промышленного производства янтарной кислоты или ее ангидрида, это связано с его доступностью и низкой ценой. Малеиновый ангидрид легко гидрируется в расплаве, паровой фазе или растворе на никелевом катализаторе [278—281]. В качестве катализаторов применяются также палладий [282] и молибдат меди [283].

В процессе гидрирования можно использовать также малеиновую кислоту и ее натриевую соль [284—288]. Фельдман и Троянова [289] изучали реакцию в присутствии в качестве катализатора никеля Ренея в тем-

пературном интервале 40—140 °С при давлении от 15 до 30 атм. Хорошие результаты были достигнуты при использовании коллоидального родия [290] и родия, нанесенного на активированный уголь [291]. На палладии и родии, нанесенном на активированный уголь, гидрирование идет на 94—97% при более низких температурах (15—60 °С) и давлениях (7 атм), чем в присутствии никелевого катализатора [291].

Описаны различные методы электролитического восстановления [292—296], с наиболее высоким выходом янтарную кислоту удалось получить на ртутных катодах [297].

Для восстановления применяют также другие активные металлы, обычно цинк [298—302].

2. ЦИАНИРОВАНИЕ

Существует несколько путей синтеза янтарной кислоты с помощью цианирования. Сукцинонитрил можно получить реакцией цианистого водорода с ацетиленом [303] или акрилонитрилом [304], а также взаимодействием цианистого натрия с дихлорэтиленом [305]. При реакции цианистого натрия и пропиолактона [306] или акрилата натрия [307] образуется полунитрил. При гидролизе нитрильной группы в сильно кислой или щелочной средах с хорошим выходом получается кислота.

3. КАРБОНИЛИРОВАНИЕ

Реппе описал реакцию окиси углерода с акрилатом натрия при 150 °С и давлении 150—200 атм или с ацетиленом при 100 °С и давлении 25—30 атм в водном растворе в присутствии $K_2[Ni(CN)_4]$ [308], а также с этиленгликолем при 250 °С и давлении 200 атм с карбонилом никеля как катализатором в присутствии карбоната калия [40]. Указанные реакции идут с выходом ниже 50%, что связано с незавершенностью процесса и протеканием побочных реакций. При применении этих методов необходима дополнительная стадия превращения соли янтарной кислоты в саму кислоту. Вместе с тем янтарную кислоту можно получить в одну стадию с выходом 80% путем взаимодействия окиси углерода с ацетиленом в среде органического растворителя, например ацетона или циклопентанона, в присутствии карбонила кобальта или карбонила другого металла [309]. При использовании в качестве растворителя спирта образуются диалкилсукцинаты. При проведении реакции в ментоле в присутствии как катализатора карбонила кобальта получают диметилсукцинат вместе с метилакрилатом и другими побочными продуктами [310]. В этаноле образуется диэтилсукцинат, когда в качестве катализатора применяют карбонилгидрид кобальта или сложную карбонилатную соль кобальта [311].

Янтарная кислота получается также окислением сополимера этилена и окиси углерода азотной кислотой [312].

Прямым методом синтеза янтарной кислоты является реакция окиси углерода и акриловой кислоты в олеуме при 40 °С и давлении 84 атм в течение 12 ч [313].

В 1969 г. появилось сообщение об использовании солей палладия для карбонилирования ацетилена при 75 °С и атмосферном давлении [314]. При использовании как растворителя *н*-бутилового спирта, помимо дибутилсукцината, образуются (в зависимости от условий реакции) в различных количествах бутилакрилат, бутилпропионат, бутилфумарат и бутилмалеат.

4. МЕТОДЫ, ОСНОВАННЫЕ НА ОКИСЛЕНИИ

Разработано много способов получения янтарной кислоты окислением самых различных исходных веществ. Так, например, окислению был подвергнут ряд соединений с четырьмя атомами углерода с разной степенью

окисления: тетрагидрофуран окисляли азотной кислотой [315—318] или электролитически [319, 320]; тиофен, тетрагидротиофен и тетрагидрофуран окисляли сульфидом аммония [321]; бутандиол-1,4 — тетраокисью азота (окисление по Мауреру) [41] или азотной кислотой [50]; бутиролактон — азотной кислотой [322, 323], воздухом каталитически [324] и некаталитически [325] и электролитическим способом [326].

Применялись также многочисленные соединения с числом атомов углерода больше четырех; вследствие относительной устойчивости к окислению янтарная кислота часто является продуктом деструктивного окисления длинноцепочечных алифатических соединений. В больших количествах янтарная, а также глутаровая кислоты образуются при окислении азотной кислотой смеси циклопентанола и циклопентанона, являющихся продуктами окисления циклопентана воздухом [327]. Описано окисление α-оксиглутарата натрия и α,α'-диоксиадипината натрия гипохлоритом в присутствии как катализатора кобальта [328], а также электролитическое окисление тетрагидрофурилового спирта [329], каталитическое окисление левулиновой кислоты воздухом [330], окисление дициклогексана азотной кислотой [331], окисление фурфурола надсерной кислотой [332], окисление азотной кислотой димера акролеина [333] и окисление азотной кислотой 6-аминокапроновой кислоты, капролактама и их олигомеров [334]. Янтарная кислота — побочный продукт производства адипиновой кислоты из циклогексана [335—337]. Основной продукт окисления щелочным перманганатом ненасыщенных короткоцепочечных нитрилов, образующихся в результате пиролиза стеаринонитрила,— β-цианопропионовая кислота [338].

Янтарная кислота образуется вместе с рядом других продуктов при окислении угля перманганатом [339], щелочью [340] или азотной кислотой [341].

Смеси различных дикарбоновых кислот, среди которых основное место занимает янтарная кислота, получаются при окислении воздухом парафиновых восков [342—344], окислении азотной кислотой гудронов или парафиновых восков, обработанных серой [345], а также при окислении парафинов в две стадии: сначала воздухом, а затем азотной кислотой [54, 346]. Из смеси с другими дикарбоновыми кислотами янтарный ангидрид можно выделить совместной перегонкой с *о*-дихлорбензолом [347]. Смесь кислот имеет обычно следующий состав: янтарная 33%; глутаровая 19%; адипиновая 15%; пимелиновая 9%; пробковая и высшие кислоты 11%.

5. ДРУГИЕ МЕТОДЫ

Эфиры янтарной кислоты легко выделить при электролизе по Кольбе полуэфиров малоновой кислоты [348—351]. Получать таким способом янтарную кислоту, естественно, нецелесообразно, однако для синтеза ряда ди- и тетраалкилзамещенных сукцинатов этот способ может оказаться полезным [352].

Караш [353, 354] получал замещенные янтарные кислоты реакцией перекиси ацетила с замещенными уксусными кислотами, при действии перекиси на уксусную кислоту им была получена янтарная кислота. Так, из пропионовой кислоты была синтезирована α,α'-диметилянтарная кислота; из изомасляной — тетраметилянтарная; а из хлоруксусной — *мезо*-дихлорянтарная кислота. При алкилировании *трет*-бутилацетата *трет*-бутил-α-бромизобутиратом в жидком аммиаке в присутствии амида лития образуется α,α'-диметилсукцинат [355]. Имеется обзор по методам синтеза α,α-дифенилянтарной кислоты и ряда других аналогично замещенных дикарбоновых кислот [356]. Очень чистая янтарная кислота с температурой плавления 187,8° была получена зонной плавкой [357].

Производство и свойства янтарной кислоты отражены в обзоре [358].

Г. Физические свойства

Янтарная кислота относится к диморфным веществам [359]. α-Янтарная кислота — первая кристаллическая модификация, образующаяся при охлаждении ее расплава, она устойчива только при температурах, лежащих выше температуры перехода 137 °С; при стоянии в течение нескольких недель при комнатной температуре она переходит в β-форму. α-Янтарная кислота — триклинная (из-за сдвоенности псевдомоноклинной) с пространственной группой $P\bar{1}$ [360]. β-Форма, устойчивая при комнатной температуре, является моноклинной призматической с пространственной группой $P2_1/a$ (C^5_{2h}) [361]. В β-форме расстояние между центральными атомами углерода нормальное и составляет 1,533 Å, расстояние же между центральным атомом углерода и соседним с ним углеродом карбоксильной группы уменьшается до 1,485 Å. Четыре атома углерода лишь немного некопланарны, и угол между плоскостью атомов углерода и плоскостью карбоксильных групп составляет 11°27′.

Описаны инфракрасные спектры кристаллической и расплавленной янтарной кислоты [362]. Полоса при 1205 $см^{-1}$ приписывается колебаниям группы $—CH_2COOH$ [363]. Имеются данные о спектрах комбинационного рассеяния [251] и УФ-спектрах [364]. В литературе имеются также ИК-спектры ангидрида [365, 366] и кислой и нейтральной калиевых солей [367].

В вакууме янтарная кислота возгоняется, при 128 °С давление ее паров составляет 0,06 мм рт. ст., а энтальпия возгонки равна 28,1 кал/моль·град [368].

Янтарная кислота сравнительно неплохо растворима в воде. В интервале температур от 0 до 75 °С растворимость ее можно описать следующим

Таблица 1.5

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЯНТАРНОЙ КИСЛОТЫ

Свойство	Показатели свойств
Молекулярный вес	118,09
Температура плавления [87], °С	187,6—187,9
Температура возгонки [87], °С	130—140
Дифференциальный термический анализ, эндотермы [175], °С	185, 255
Давление паров lg p (мм рт. ст.) при 99—128 °С [368]	$14{,}048-6132/T$
Плотность при 25 °С [372], $г/см^3$	1,572
Удельный объем [87], мл/г	$0{,}6349+1{,}097\cdot10^{-4}t+0{,}398\cdot10^{-6}t^2$
Показатель преломления β-формы [65]	$N_x=1{,}448$, $N_y=1{,}531$, $N_z=1{,}610$
Теплоемкость при температуре 0—160 °С [256], Дж/г	$1{,}039+0{,}00641\,t$
Коэффициент расширения при 25 °С [87], мл/г·град	1,296
Внутренняя энергия [87], кал/г·атм	—0,94
Теплота сгорания [87], кал/г	3019,6
Теплота образования [87], ккал/моль	224,87
Дипольный момент в диоксане при 25 °С [178]	2,20
Растворимость [373], г/100 г H_2O	
при 0 °С	2,75
при 25 °С	8,35
при 50 °С	23,83
при 75 °С	60,37
Константы ионизации в воде при 25 °С	
K_1	$6{,}21\cdot10^{-5}$
K_2	$2{,}31\cdot10^{-6}$

выражением:

$$\lg\frac{1}{x}=1691,2\frac{1}{T}-3,778,$$

где x — молярная доля растворяемой кислоты и T — абсолютная температура [252]. Растворимость в обычных органических растворителях (на 100 г растворителя) в метаноле 19,4 г при 21,5 °С; в этаноле 9,49 г при 21,5 °С; в серном эфире 1,27 г при 15 °С [369].

Исследована коррозия нержавеющей стали под действием расплавленной [370] и водной [371] янтарной кислоты.

Некоторые наиболее важные характеристики янтарной кислоты представлены в табл. 1.5.

Д. Аналитические данные

Для анализа янтарной кислоты применяют потенциометрический [261, 376] и кондуктометрический [189] методы. Ее можно анализировать также с помощью тонкослойной [377], бумажной [194] и газожидкостной [190, 264] хроматографии. Аналитическое разделение смесей янтарной, глутаровой и адипиновой кислот можно проводить на колонках, заполненных кремниевой кислотой, с использованием воды в качестве стационарной фазы [378]. Точность разделения, определяемая совершенством выдавливания набивки колонки и градиентом элюирования, составляет $\pm 1\%$. Описаны также другие варианты распределительной хроматографии на колонках [379, 380]. Хроматографически янтарную кислоту можно выделять через *п*-фенилазоанил, образующийся при взаимодействии *п*-аминоазобензола с янтарным ангидридом [381]. Полярографический метод используют для определения малеиновой кислоты в янтарной кислоте [382].

Е. Токсичность

Поскольку янтарная кислота имеет большое значение в биохимических процессах и по кислотности значительно уступает своим низшим гомологам, следует, по-видимому, ожидать, что она обладает низкой токсичностью. Янтарная кислота, введенная животным внутривенно, быстро выводится из организма [383]. При введении больших доз сукцината натрия у кошек наблюдались рвота и понос, но эти симптомы не были специфическими, и не обнаруживалось признаков систематической токсичности [384]. Напротив, янтарную кислоту можно использовать для подкисления пищи [385]. Другие данные о фармакологическом действии и фармацевтическом использовании янтарной кислоты имеются в обзоре Гарднера [385].

Ж. Применение для производства полимеров

1. СЛОЖНЫЕ ПОЛИЭФИРЫ

Еще в XIX в. (Луренсо в 1863 г., Давыдов в 1886 г. и Форлендер в 1894 г.) при реакции янтарной кислоты и этиленгликоля получали олигомеры и низкомолекулярные полиэфиры. В 1881 г. Меньшуткиным было выполнено кинетическое исследование этой реакции. Позднее Карозерс и сотр. [386, 387] получили полиэтиленсукцинаты различного молекулярного веса. Мономерные и димерные циклические эфиры янтарной кислоты и большого числа алкиленгликолей были выделены при перегонке соответствующих полиэфиров в присутствии катализатора [388], изучены конформации таких циклических продуктов [389]. Установлено влияние природы

заместителя на температуру плавления линейных полиалкиленсукцинатов [390]. С помощью рентгеноструктурного анализа исследована кристаллическая структура и молекулярные конфигурации ориентированных волокон некоторых полиалкиленсукцинатов [391]. Макромолекулы располагаются параллельно оси волокна, по конфигурации они представляют собой практически плоский зигзаг, в плоскости же, перпендикулярной цепи, для них характерна упаковка, обычная для парафинов. Определенным исключением в ряду полисукцинатов является полиэтиленсукцинат, волокно которого имеет более короткий период идентичности, что, возможно, объясняется спиральной или клубкообразной формой молекул такого полимера. Как показали исследования инфракрасных спектров алифатических полиэфиров, близкая к плоской *транс*-конфигурация кислотных остатков, наблюдающаяся у кристаллических полиэфиров, отсутствует в аморфной фазе [392].

Линейные насыщенные сложные полиэфиры, а также полиэфиры с небольшим содержанием ненасыщенных групп, можно сшивать с помощью перекисей, получая полимеры со свойствами каучуков. Незадолго до второй мировой войны начались работы по изучению возможности применения таких продуктов в качестве синтетических каучуков. Уступая каучукам из полипропиленсебацината по гидролитической устойчивости, полипропиленсукцинатные каучуки превосходят их по устойчивости к термоокислительной деструкции и отличаются высокой устойчивостью к действию углеводородных масел и бензина [393]. Эти материалы получали на пилотных установках; стадии промышленного производства они так и не достигли, по-видимому, из-за низкой гидролитической стабильности и высокой цены.

Низкомолекулярный полиэфир янтарной кислоты и диэтиленгликоля нашел применение в газожидкостной хроматографии (широко известная стационарная фаза DEGS).

2. ПОЛИАМИДЫ

Из-за склонности к образованию циклических соединений янтарную кислоту редко используют в синтезе полиамидов. Реакция поликонденсации обрывается из-за образования циклических имидов [394, 395]. Чтобы избежать циклизации, в поликонденсации применяют вторичные диамины, как, например, N,N′-диметил-1,4-бутилендиамин. Описан ряд сополиамидов янтарной кислоты [75]. При сополимеризации алифатических диаминов и N,N′-этилендисукцинимида или N,N′-гексаметилендисукцинимида с раскрытием цикла образуются высокоплавкие, регулярно чередующиеся сополиамиды с приведенной вязкостью от 0,21 до 0,50 дл/г [396].

V. ГЛУТАРОВАЯ КИСЛОТА

А. Введение

Хотя изомерная пировинная кислота была известна еще в 1807 г., глутаровая (первоначальное название «нормальная пировинная») кислота была открыта только в 1872 г. Диттмаром, получившим ее путем превращения глутаминовой кислоты в α-оксиглутаровую кислоту с последующим восстановлением последней иодистым водородом. В 1876 г. Марковников и Лермонтов, а также Ребул синтезировали ее гидролизом глутаронитрила, полученного из триметилендибромида. Вислиценус и Лимпах в 1878 г. обнаружили ее в продуктах кислотного расщепления α-ацетоглутаровой кислоты. В течение последующих тридцати лет ряд исследователей сообщили о синтезе глутаровой кислоты декарбоксилированием некоторых соединений и в их числе α-карбоксиглутаровой кислоты и особенно метилен-

дималоновой кислоты. В 1886 г. Каретт установил, что глутаровая кислота образуется при окислении азотной кислотой себациновой, стеариновой и олеиновой кислот, а Нордлингер синтезировал ее окислением миристиновой кислоты. Хентшел и Вислиценус окисляли циклопентанон азотной кислотой.

Глутаровая кислота весьма редко встречается в природе и была обнаружена в промывных водах шерсти овец, а также в соке неспелой сахарной свеклы. У глутаровой кислоты нет какого-нибудь одного основного применения, поэтому отсутствуют статистические данные о ее производстве, вместе с тем она получается как побочный продукт при производстве адипиновой кислоты [397].

Б. Химические свойства

В соответствии с правилом чередования, которое характерно для отдельных свойств различных дикарбоновых кислот с четным и нечетным числом атомов углерода в молекуле, глутаровая кислота имеет несколько более низкую термическую стабильность по сравнению с янтарной кислотой. Температура ее разложения находится в интервале 280—290 °С [22].

Как и янтарная кислота, глутаровая кислота образует циклический ангидрид при нагревании в присутствии дегидратирующего агента, например хлористого ацетила, пятихлористого фосфора, хлористого тионила, или при кипении в вакууме. При действии хлористого тионила [398] или пятихлористого фосфора [399] в более мягких условиях образуется не ангидрид, а дихлорангидрид глутаровой кислоты. Для глутаровой кислоты, так же как и для янтарной кислоты, известен циклический имид. Окисление глутаровой кислоты хромовой кислотой идет в 13 раз быстрее, чем окисление янтарной кислоты, но в семь раз медленнее, чем окисляется в таких условиях адипиновая кислота [26]. Перекисью водорода глутаровая и адипиновая кислоты также окисляются в присутствии соли меди быстрее, причем продуктом окисления является янтарная кислота.

В. Синтез

В сборнике «Синтезы органических препаратов» приведены методики получения глутаровой кислоты из триметиленцианида [400], из метилендималоновой кислоты [401], из γ-бутиролактона [402] и из дигидропирана [403].

В отличие от всех указанных выше исходных веществ циклопентан является легкодоступным соединением, получающимся в нефтехимической промышленности, что и делает его наиболее перспективным сырьем в производстве глутаровой кислоты. Так, например, окислением циклопентана воздухом при 140 °С и давлении 28 атм получают смесь циклопентанона и циклопентанола, которую затем окисляют азотной кислотой при 65—75 °С [327]. Большое значение при этом имеют концентрация азотной кислоты и температура реакции, так как глутаровая кислота окисляется намного легче, чем янтарная кислота [404]. При использовании азотной кислоты с концентрацией от 25 до 35% при 65—75 °С образуется смесь глутаровой и янтарной кислот в соотношении 23 : 15, при повышении же температуры до 75—80 °С соотношение становится другим — 29 : 21 [327]. Окислению азотной кислотой подвергались также сравнительно чистые циклопентанол [405], циклопентанон [406] и циклопентен [407].

При окислении циклопентанона 13%-ной азотной кислотой выход глутаровой кислоты составил более 70% [408]. Хотя янтарная кислота нерастворима, а глутаровая растворима в бензоле, попытки разделения их таким способом оказались неудачными из-за эффекта сорастворения. Для разде-

ления указанных кислот применяются бариевые соли: глутарат бария растворим в воде, а сукцинат бария — нет. Циклопентанон можно также окислять воздухом [409] или двуокисью азота [410].

В качестве катализатора окисления циклопентанола [405] или циклопентанона [406] азотной кислотой применяют пятиокись ванадия, однако при использовании катализатора нужно иметь в виду, что он также окисляет глутаровую кислоту до низших дикарбоновых кислот.

К другим методам получения глутаровой кислоты относятся: окисление 5-оксипентаналя азотной кислотой [411], окисление азотной кислотой пентандиола-1,5 или тетрагидропирана [412] и 2-цианоциклопентанона [413]; обработка тетрагидрофурилового спирта щелочью [414]; окисление пентандиола-1,5 четырехокисью азота [41]; окисление α-оксиадипальдегида перекисью водорода [415]; окисление глутарового альдегида воздухом [416]; озонолиз циклопентана в этилацетате [417] и карбонилирование бутиролактона [418].

Г. Физические свойства

α-Глутаровая кислота переходит в β-форму при температуре 74—75 °С; α-форма неустойчива при комнатной температуре [419]. β-Глутаровая кислота — моноклинная призматическая с пространственной группой C^6_{2h} [58]. Глутаровая кислота — первый типичный представитель известной «нечетной» серии нормальных алифатических дикарбоновых кислот [58, 420]. Длины связей у нее наиболее близки к нормальным и не обнаруживают тех незначительных вариаций чередования, которые наблюдаются в ряду «четных» кислот. Карбоксильная группа наклонена под углом около 32° к плоскости центральных атомов углерода, таким образом, угол наклона значительно больше, чем в ряду кислот с четным числом атомов. Водородные мостики между карбоксильными группами примыкающих друг к другу соседних молекул такие же, как и у кислот четного ряда, однако латеральные взаимодействия намного слабее при минимальном расстоянии между

Таблица 1.6

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЛУТАРОВОЙ КИСЛОТЫ

Свойства	Показатели свойств
Молекулярный вес	132,11
Температура плавления, °С	98—99
Дифференциальный термический анализ, эндотермы [175], °С	75, 115, 255, 300
Плотность при 25 °С [255], г/см^3	1,424
Удельный объем при 0—50 °С [87], мл/г	$0{,}7137+1{,}965\cdot10^{-4}t+0{,}194\cdot10^{-6}t^2$
Показатель преломления β-формы [65]	$N_x=1{,}451$, $N_y=1{,}502$, $N_z=1{,}585$
Теплоемкость c_p при 20 °С [265], Дж/г	1,25
Коэффициент расширения при 25 °С [87], мл/г·град	2,062
Внутренняя энергия при 25 °С [87], кал/г·атм	—1,49
Теплота сгорания [87], кал/г	3891,1
Теплота образования при 25 °С [87], ккал/моль	229,44
Дипольный момент в диоксане при 25 °С [178]	2,64
Растворимость [425] г/100 г H_2O	
при 3,4 °С	46,7
при 23,9 °С	130
при 45,8 °С	297
Теплота растворения в воде [180], кДж/моль	—22,6
Константы ионизации в воде при 25 °С [426]	
K_1	$4{,}58\cdot10^{-5}$
K_2	$3{,}89\cdot10^{-6}$

молекулами 3,59 Å. Этими структурными различиями несомненно объясняются и более низкая температура плавления, и мягкая текстура кристаллов глутаровой кислоты.

Глутаровая кислота хорошо растворима в воде и полярных органических растворителях. Растворимость в обычных органических растворителях составляет: 8,06 г в 100 мл этилацетата при 20 °С [64]; 27,62 г в 100 мл раствора ацетона при 20 °С [64] и 0,016 г в 100 г бензола при 25 °С [62].

Описаны ИК-спектры глутаровой кислоты [250, 421—423] и ее солей [424], а также спектры в дальней инфракрасной области [161].

Имеются данные о скорости коррозии нержавеющей стали под действием расплавленной кислоты при 225 °С [370].

Ряд свойств глутаровой кислоты представлен в табл. 1.6.

Д. Аналитические данные

Смеси адипиновой, глутаровой и янтарной кислот [378] или себациновой, пробковой, адипиновой и глутаровой кислот [427] разделялись на колонках, заполненных кремниевой кислотой, с применением воды в качестве стационарной фазы. Другие методы анализа описаны в разделах, в которых обсуждаются способы анализа янтарной и адипиновой кислот.

Е. Токсичность

Глутаровая кислота значительно токсичнее янтарной и адипиновой кислот. При подкожном введении кроликам глутарат натрия оказывает резко выраженное нефротоксическое действие, вызывая почечную недостаточность, сопровождающуюся задержкой в организме конечных продуктов азотистого обмена [428, 429].

Ж. Применение для производства полимеров

Полимеры на основе глутаровой кислоты не получили сколько-нибудь широкого распространения, что объясняется отсутствием у них каких-либо преимуществ перед полимерами на основе адипиновой кислоты, а также меньшей доступностью глутаровой кислоты по сравнению с адипиновой. Кроме того, положение осложняется еще и тем, что, подобно янтарной кислоте, глутаровая кислота дает циклические имиды. В книгах Коршака и Виноградовой, Коршака и Фрунзе суммированы данные по полиглутаратам [74] и полиглутарамидам [75], известны рентгеноструктурные исследования некоторых полиэфиров глутаровой кислоты [430—432]. По сравнению с соответствующими полимерами янтарной и адипиновой кислот полимеры на основе глутаровой кислоты имеют более низкие температуры плавления. Описаны сополиамиды глутаровой, адипиновой, азелаиновой или себациновой кислот [433], изучена межфазная поликонденсация хлорангидрида глутаровой кислоты и ароматических диаминов [434—436].

VI. АДИПИНОВАЯ КИСЛОТА

А. Введение

Впервые адипиновая кислота была описана Лореном, который в 1837 г. сообщил о получении ее в процессе окислительного разложения олеиновой кислоты под действием азотной кислоты. Кроме олеиновой кислоты, для

окисления использовали много других соединений жирного ряда, например талловое масло (Малагати, 1846 г.) и касторовое масло (Дитерле и Хелл, 1884 г.). Боедткер в 1862 г. окислял себациновую кислоту, которая в свою очередь получается из касторового масла. Происхождение адипиновой кислоты от соединений жирного ряда подчеркивается и ее названием, берущим свое начало от латинских слов *adeps* (жир) и *adipis* (из жира). К первым примерам синтеза адипиновой кислоты можно также отнести: электролиз полуэфиров янтарной кислоты, описанный Брауном и Уолкером в 1891 г.; омыление динитрила, полученного из 1,4-дибром- или дииодбутана, впервые проведенное Амоне в 1901 г.; окисление циклогексанола перманганатом, опубликованное Розенлью в 1906 г. и Маннихом и Ханчу в 1908 г.; окисление циклогексана азотной кислотой Марковниковым в 1898 г., а затем в 1909 г. Наметкиным; окисление циклогексанола азотной кислотой Буве и Локеном в 1909 г.; озонирование циклогексена, проведенное Харрисом и сотр. в период между 1906 и 1915 гг., и наконец окисление циклогексана кислородом в присутствии осмия в 1913 г. Вильштеттером и Зонненфелдом.

Промышленное производство адипиновой кислоты было начато фирмой Du Pont в 1937 г., т. е. спустя 100 лет после первого сообщения Лорена. В 1968 г. производство этой кислоты только в США превысило 525 тыс. т [437], и она стала наиболее важным представителем ряда алифатических дикарбоновых кислот. Большим объемом производства, а также использованием в ее производстве продуктов нефтехимии объясняется и низкая цена адипиновой кислоты (несмотря на то, что она является продуктом, получаемым в результате многостадийного синтеза). Мощности по адипиновой кислоте в 1968 г. составляли 575 тыс. т и распределялись между фирмами следующим образом [438] (тыс. т в год): Allied 9, Celanese 40,5, Du Pont 258, El Paso-Beaunit 36, Monsanto 222, Rohm and Haas 9.

Основная статья потребления адипиновой кислоты (около 90%) связана с производством найлона-6,6, но эта кислота также широко используется в производстве пластификаторов и полиуретанов, в меньшей степени для производства смазок и для подкисления продуктов питания и спиртных напитков.

Стенфордским исследовательским институтом в США сделан экономический анализ производства адипиновой кислоты. Сведения о производстве адипиновой кислоты, ее физических и химических свойствах и областях применения можно найти в [439].

Б. Химические свойства

По данным Коршака и Рогожина [22], температура разложения адипиновой кислоты около 310 °С. Таким образом, адипиновая кислота намного устойчивее своих более низких гомологов и следующего за ней высшего гомолога, пимелиновой кислоты, уступая в этом отношении другим более высшим гомологам. За 9 ч нагревания при 250 и 280 °С адипиновая кислота разлагается соответственно на 0,4 и 4%. Реакция разложения относится к реакциям первого порядка, константы скорости при 250 и 260 °С равны соответственно $0{,}0276 \cdot 10^{-2}$ и $0{,}0848 \cdot 10^{-2}$ $ч^{-1}$, а энергия активации 57 ккал/моль [74]. В присутствии этиленгликоля выделение углекислого газа начинается уже при 150 °С, и за 9 ч разложение проходит на 15% при выдерживании при 250 °С и на 30% при 280 °С. Декарбоксилирование ускоряется также при нагревании в присутствии таких солей, как адипинаты кальция или бария и сульфат меди.

В отличие от низкомолекулярных гомологов, образующих при термической обработке ангидриды или монокарбоновые кислоты, адипиновая кислота претерпевает внутримолекулярную конденсацию с декарбоксилированием и образованием циклопентанона. Эта реакция идет без катали-

затора, а также в присутствии уксусного ангидрида, адипината кальция и других катализаторов. В сборнике «Синтезы органических препаратов» [440] описана методика такой реакции в присутствии гидроокиси бария в качестве катализатора. При медленной перегонке адипиновой кислоты в кварцевой посуде без катализатора при 300 °С выход циклопентанона превышает 98% [441].

Адипиновая кислота образует два ангидрида [442]. Обработкой адипиновой кислоты уксусным ангидридом с последующей отгонкой всех летучих продуктов можно получить полиангидрид адипиновой кислоты. Нагревание выше 200 °С в вакууме приводит к деструкции полимера с образованием мономерного ангидрида, представляющего собой жидкость, застывающую при 20 °С; при стоянии в нормальных условиях (комнатная температура) он медленно превращается снова в полимер.

Описано получение хлорангидрида * адипиновой кислоты и диэтил-2,2'-дибромадипината, являющихся исходными веществами при синтезе муконовой кислоты [443], а также этиладипината [444]. Последний вступает в дикмановскую конденсацию в присутствии натрия в количестве 1 г-ат на 1 моль диэфира, при этом образуется 2-карбэтоксициклопентанон [32, 445]. Под действием 4 г-ат натрия на каждый моль метиладипината и метилглутарата последние претерпевают циклическую ацилоиновую конденсацию, давая соответственно 2-оксициклогексанон (адипоин) и 2-оксициклопентанон (глутароин) [446]. Пиролиз диэтиладипината при 470 °С над спиральками из стекла пирекс приводит к образованию моноэтиладипината, причем конверсия составляет 28%, а выход соответственно 78% [447]. Описано получение винилалкиладипинатов [448, 449] и диаллиладипинатов [450, 451].

Важной реакцией адипиновой кислоты является образование кристаллической «найлоновой соли» с различными аминами, что представляет собой удобный способ достижения точного стехиометрического соотношения исходных веществ, использующихся в синтезе полиамидов. Раствор найлоновой соли лучше всего очищать обработкой активированным углем, который перед этим проходит предварительную обработку с адипиновой кислотой и диамином [452]. Гексаметилендиаммонийадипинат, т. пл. 183 °С, pH 7,62 (в точке перегиба), очень хорошо растворим в воде (49% при 25 °С), но ограниченно растворим в этиловом спирте [453]. В элементарной ячейке укладываются две молекулы $C_{12}H_{30}N_2O_6$, причем карбоксильные группы отклоняются от плоскости атомов углерода, принадлежащих остатку адипиновой кислоты, на угол 69,8° [454].

Адипиновая кислота весьма устойчива к окислению, ее можно перекристаллизовать из горячей концентрированной азотной кислоты. Хромовая кислота окисляет адипиновую кислоту при 25 °С, причем скорость окисления в семь раз выше скорости окисления глутаровой кислоты [26]. Основным продуктом окисления адипиновой кислоты перекисью водорода в присутствии медной соли при 60 °С является янтарная кислота [29].

В. Синтез

Основной промышленный способ производства адипиновой кислоты — двухстадийное окисление циклогексана. На первой стадии циклогексан воздухом окисляют до смеси циклогексанола и циклогексанона; вторая стадия заключается в окислении смеси спирта с кетоном азотной кислотой.

* Описано получение хлорангидрида адипиновой кислоты взаимодействием кислоты с хлористым тионилом (как при комнатной температуре, так и при кипении) с выходом 50—60% после перегонки. Т. кип. 105 °С/3 мм рт. ст. [1375]; т. кип. 70—72 °С/1 мм рт. ст. и 112—115 °С/10 мм рт. ст. [1376].—*Прим. перев.*

Основная информация по этим процессам содержится в огромной по количеству патентной литературе. Имеются также обзор по производству адипиновой кислоты этим методом, принятому на различных фирмах [455], и монографии по жидкофазному окислению углеводородов [456], окислению циклогексана [457] и производству циклогексанона и адипиновой кислоты [458]. Раньше циклогексанол получали гидрированием фенола, но из-за большей экономичности ему предпочли окисление циклогексана воздухом, причем последний метод оказался настолько выгодным, что теперь уже циклогексанол стал легкодоступным исходным соединением в производстве фенола. В 1969 г. опубликован обзор по методам производства циклогексана и процессам его окисления [459].

1. ОКИСЛЕНИЕ ЦИКЛОГЕКСАНА ДО СМЕСИ ЦИКЛОГЕКСАНОЛА И ЦИКЛОГЕКСАНОНА

Смесь циклогексанола и циклогексанона образуется при окислении циклогексана воздухом в жидкой фазе в присутствии катализаторов до низких степеней конверсии (5—15%); при высоких степенях превращения процесс идет дальше, образуются адипиновая кислота и низшие гомологи, что затрудняет проведение процесса и сильно снижает его эффективность. Ниже указаны некоторые из реакций, которые имеют место в таком радикальном процессе

$$RCH_2 + R'\cdot \longrightarrow RCH\cdot + R'H,$$
$$RCH\cdot + O_2 \longrightarrow RCHOO\cdot,$$
$$2RCHOO\cdot \longrightarrow RC{=}O + RCHOH + O_2,$$
$$RCHOO\cdot + RCH_2 \longrightarrow RCHOOH + RCH\cdot,$$
$$RCHOOH \longrightarrow RCHO\cdot + \cdot OH,$$
$$RCHO\cdot + RCH_2 \longrightarrow RCHOH + RCH\cdot,$$
$$RCHOOH \longrightarrow RC{=}O + H_2O,$$
$$[R = -(CH_2)_5-].$$

Катализатор, обычно это нафтенат кобальта или марганца, сокращает индукционный период, индуцирует разложение гидроперекиси [460, 461] и применяется вместе с инициатором, например циклогексаном. Ота и Тезука [462] расположили различные нафтенаты в порядке уменьшения их эффективности в следующий ряд: Co, Cr $>$ Mn $>$ Fe, Al $>$ Pb $>$ без катализатора, Hg, U, Zn, Ni $\gg$ Cu. Применяются также гетерогенные катализаторы [463, 464]. В отсутствие катализатора процесс можно инициировать хлором [465], бромистым водородом и бромистым этилом [466], облучением [467] или облучением в присутствии окиси азота и хлора [468].

Если катализатор отсутствует, образуется перекись циклогексила, которую затем можно прогидрировать до циклогексанола [469]. Во избежание разложения перекиси под действием примесей следов металлов вводятся секвестирующие вещества [470]. Без катализатора может идти окисление циклогексанола до циклогексанона и перекиси водорода [471].

Процесс необходимо проводить в тщательно контролируемых условиях. Температура реакции, как правило, выбирается в пределах от 140 до 160 °C, в то же время при степени превращения 5—6% процесс становится значительно эффективнее, если повысить температуру до 170 °C [472]. Оптимальная концентрация воды, которая образуется в ходе процесса, но вместе

с которой удаляются нужные промежуточные соединения, составляет 5—6% [473], причем воду можно удалять азеотропной отгонкой [474—476]. Оптимальная концентрация циклогексанола в циклогексановом рециркуляте составляет около 9% [473].

Обычно продукт окисления имеет следующий состав: циклогексанол 29,6%, циклогексанон 28,4%, дициклогексиловый эфир 0,6%, сложные циклогексиловые эфиры 3,2% и соединения, не отгоняющиеся с паром, 22,2% [477, 478]. Нелетучий остаток содержит адипальдегидокислоту, ε-оксикапроновую кислоту и их эфиры, а также адипинаты и сложные эфиры низших дикарбоновых кислот. В числе других побочных продуктов — валерьяновая и капроновая кислоты [479].

При исследовании с меченым циклогексаном было установлено, что побочные продукты образуются не только из циклогексанола или циклогексанона, но и прямо из исходного циклогексана. В таблице указана доля этих процессов при образовании некоторых побочных продуктов.

Кислота	Количество кислоты, %	
	из циклогексана	из циклогексанона
Валерьяновая	58	42
Капроновая	43	57
ε-Оксикапроновая	49	51
Глутаровая	14	86
Адипиновая	5	95

Недавно идентифицирован еще один побочный продукт — 6-циклогексилоксигексановая кислота, которая получается из продукта присоединения перекиси циклогексила и циклогексанона.

В патенте фирмы Du Pont можно найти некоторые другие важные детали процесса [481]. Различным модификациям этого метода посвящены многочисленные патенты [482—508].

2. ОКИСЛЕНИЕ ЦИКЛОГЕКСАНА ВОЗДУХОМ В ПРИСУТСТВИИ БОРНОЙ КИСЛОТЫ

В идеале процесс окисления воздухом следует обрывать на стадии образования циклогексанола, однако на практике наблюдается дальнейшее окисление и деструкция. В аналогичном процессе окисления до спиртов углеводородов с нормальными цепями несколько лет назад были достигнуты существенные успехи при попытках обрыва процесса на желаемой стадии. Окисление проводили в присутствии борного ангидрида или борной кислоты; образующиеся в таком процессе эфиры борной кислоты и спиртов не окисляются дальше [509—514]. Позднее боратные эфиры циклогексанола, образующиеся in situ, с успехом использовали в процессе направленного окисления циклогексана [515, 516]. Заводы, в основу производства которых положен описанный процесс, в настоящее время строятся в различных странах, в том числе и США.

Как указывается в одном запатентованном процессе, окисление проводят при 160 °C и давлении 9,4 атм в присутствии 50 млн$^{-1}$ нафтената кобальта и 5% метаборной кислоты [517, 518]. После окончания процесса борную кислоту отфильтровывают, циклогексан, не вступивший в реакцию, отгоняют, а остаток окисляют азотной кислотой. Суммарный выход составляет 76%, тогда как в отсутствие борной кислоты выход 71%. В другом процессе окисление проводили кислородно-азотной смесью, содержащей 8% кислорода, при 165 °C и избыточном давлении 8,75 атм в присутствии 8% метаборной кислоты и 0,1% бензола; выход циклогексанола и циклогексанона равен 92,1 и 2,7% соответственно [519]. Парциальное давление воды в выходящих газах не должно быть выше того предела, который определяется из уравнения $P = 0{,}0175T — 1{,}85$, где P — парциальное давление (абсолютное) в килограммах на 1 см^2, а T — температура реакции в гра-

дусах Цельсия [520]. В ряде патентов [491, 521—533] приводятся подробные данные об этом процессе, в том числе и об использовании и регенерации борной кислоты. Предметом изобретения в одном патенте является сам циклогексилборат [534].

3. ОКИСЛЕНИЕ СМЕСИ ЦИКЛОГЕКСАНОЛА И ЦИКЛОГЕКСАНОНА АЗОТНОЙ КИСЛОТОЙ

В сборнике «Синтезы органических препаратов» приведена методика получения адипиновой кислоты окислением циклогексанола азотной кислотой в присутствии ванадата аммония в качестве катализатора [535]. Окисление проводят при 55—60 °С азотной кислотой 50%-ной концентрации в количестве 3,3 моля на 1 моль циклогексанола.

В промышленном производстве адипиновой кислоты применяют смесь циклогексанола и циклогексанона. Данные о влиянии условий окисления технической смеси циклогексанола и циклогексанона на выход адипиновой кислоты приведены в табл. 1.7 [481].

Таблица 1.7

ПОЛУЧЕНИЕ АДИПИНОВОЙ КИСЛОТЫ ИЗ СМЕСИ ЦИКЛОГЕКСАНОЛА И ЦИКЛОГЕКСАНОНА [481]

Исходные вещества	Особенности процесса	Выход кислоты, кг/кг исходных веществ			Расход азотной кислоты, кг/кг адипиновой кислоты
		адипиновой	глутаровой	янтарной	
Вся неочищенная смесь циклогексанона и циклогексанола	Циклогексан отогнан; количество воды, достаточное для удержания кислот в растворе; 34,5% органических веществ, не отгоняющихся с паром	0,921	0,119	0,071	1,28
Смесь 29,2% циклогексанола, 26,5% циклогексанона, 3,49% циклогексилформиата, 1,93% высококипящих эфиров (например, циклогексилвалериата), 0,53% циклогександиола-1,2, 3,29% монокарбоновых кислот (например, валерьяновой)	Продукты окисления перегнаны с паром, содержание органических веществ в смеси кетона и спирта 65,5%, содержание воды 10,7%	1,205	0,049	0,019	1,02
Влажная смесь того же состава	Смесь содержит летучие с паром органические вещества из водного промывного слоя	0,901	0,076	0,032	1,08
Нижний слой кетона и спирта, или водный экстракт, содержащий дикарбоновые кислоты и немного летучих с паром органических веществ	Водный промывной слой, содержащий дикарбоновые кислоты	0,553	0,220	0,138	1,30
Экстракт нижнего слоя кетона и спирта	Органические вещества, экстрагированные из водного промывного слоя	0,508	0,044	0,036	0,59

Как показали исследования ряда работ [536—538], при окислении циклогексанола азотной кислотой идут следующие основные реакции:

H, OH $+ HNO_3 \longrightarrow$ O $+ H_2O + HNO_2$

O $+ HNO_2 \longrightarrow$ O, NO, H $+ H_2O$

O, NO, H $+ HNO_3 \longrightarrow$ O, NO, NO_2 $+ H_2O$

O, NO, NO_2 $+ H_2O \longrightarrow$ C=O, OH, C=NOH, NO_2

1

C=O, OH, C=NOH, NO_2 $\xrightarrow{H^+,\ H_2O}$ C=O, OH, C=O, OH $+ N_2O$

Газообразные продукты реакции включают: NO_2, NO, N_2O и CO_2; в числе побочных продуктов реакции находятся глутаровая, янтарная и адипиновая кислоты и циклогексилнитрит. При проведении реакции в условиях более мягких, нежели те, которые применяются при синтезе адипиновой кислоты, можно выделить моноадипонитроловую кислоту (**1**) и димерное соединение (**2**) [539]

OH, O, O, O, OH

2

Выделение этих соединений доказывает их промежуточное образование. При обработке **1** азотной кислотой в таких условиях, в которых не идет окислительное разложение адипиновой и глутаровой кислот, образуется смесь адипиновой и глутаровой кислог в соотношении 1 : 0,02, в таких же условиях из **2** получается смесь адипиновой, глутаровой и янтарной кислот в соотношении 1 : 3 : 10 [537]. Таким образом, вероятно, **1** и **2** — основные источники, из которых образуются побочные кислоты, хотя и нет никаких доказательств их существования в условиях, в которых проводят синтез адипиновой кислоты.

Окисление азотной кислотой становится очень эффективным процессом при использовании катализаторов. Во многих ранних патентах упоминается ванадат аммония [540—542], вместо него также применяли соли меди [543]. В настоящее время в большинстве процессов соединения меди и ванадия оказались наилучшими катализаторами из всех других соединений и их смесей [478, 481, 544]. Линдсей [536] исследовал влияние этих катализаторов на выход адипиновой кислоты и показал, что в оптимальных условиях выход ее можно поднять до 90—95% (табл. 1.8).

Таблица 1.8

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ КАТАЛИЗАТОРА НА ВЫХОД АДИПИНОВОЙ КИСЛОТЫ ПРИ ОКИСЛЕНИИ АЗОТНОЙ КИСЛОТОЙ [536]

Исходное вещество	Катализатор	Температура, °С	Выход адипиновой кислоты, %	Количество отходящих газов[а], %
Циклогексан[б]	Отсутствует	—	33[в]	—
Циклогексан	«	—	29[г]	—
Циклогексен	»	—	70—80	—
Циклогексиламин	»	—	55	—
Циклогексанол	»	60	78	—
Циклогексанол	NH_4VO_3	60	86	—
Циклогексанол	NH_4VO_3	80	79	—
Циклогексанол	Cu^{2+}	60	78—80	—
Циклогексанол	Cu^{2+}	>80	85	—
Циклогексанол	Cu^{2+}, VO_3^-	55—85	92—93	15
Циклогексанон	Отсутствует	80	50	—
Циклогексанон	VO_3^-	—	70	—
Циклогексанон	Cu^{2+}	—	80	—
Циклогексанон	Cu^{2+}, VO_3^-	—	90—95	25
Циклогексанол/циклогексанон	VO_3^-	55—80	74	—
Циклогексанол/циклогексанон	Cu^{2+}	—	85	—
Циклогексанол/циклогексанон	Cu^{2+}, VO_3^-	75—80	91[д]	17

[а] NO и NO_2 легко регенерируются в виде азотной кислоты, тогда как N_2O и N_2 — нет.
[б] Окисление воздухом.
[в] Выход 65% при степени превращения 5—12%.
[г] Кроме этого, нитроциклогексан с выходом 36%.
[д] В непрерывном полупромышленном процессе 92—94%.

Ван Ассельт и Ван Кревелен [538] считают, что роль ванадата заключается в превращении димера 2 в адипиновую кислоту, а соединение меди оказывает ингибирующее действие на побочные реакции, особенно на образование глутаровой кислоты. Они также показали, что окисление циклогексанола — быстрая реакция, идущая по цепному механизму с участием азотистой кислоты, причем лимитирующей стадией процесса является превращение циклогексанона. Соединения 1 и 2 образуются в определенном соотношении, зависящем от температуры реакции и концентрации азотной и азотистой кислот.

Ванадиевый катализатор может также выполнять роль ингибитора деструктивного окисления за счет образования циклического промежуточного соединения с циклогександиолом-1,2 [545].

В нескольких патентах описаны различные способы регенерации и повторного использования катализаторов [546—557].

Известно несколько способов уменьшения количества нерегенерируемой закиси азота, среди них проведение процесса при повышенном давлении, использование кислорода или воздуха [558—560] и выделение моноадипонитроловой кислоты с последующим ее гидролизом [561—565].

Советские ученые исследовали окисление циклогексанола азотной кислотой [566—574]. По данным Лубяницкого и др. [570], адипиновая кислота получается с выходом 96% в двухстадийном процессе под давлением 4 атм сначала при 55 °С, а затем при 90—100 °С, причем молярное соотношение азотной кислоты и циклогексанола составляло 6 : 1, а количество катализатора (смесь меди и ванадата аммония в молярном соотношении 1 : 1) — 0,01—0,03 моль/л.

Линдсей [536] обсуждает различные технические аспекты производства адипиновой кислоты, включая коррозию, на пилотных установках. Много других данных о деталях процесса и его закономерностях можно найти в патентной литературе [327, 406, 407, 469, 477, 478, 493, 505, 544, 575—596].

Окислению азотной кислотой был подвергнут также ряд других циклогексильных производных: циклогексиламин [597], циклогексилмоно- или циклогексилдисульфат [598], циклогексен [580, 599, 600], хлорциклогексан [601], циклогексилацетат [602], циклогександиол-1,2 [603], метил-1-оксициклогексан-1-карбоксилат [604], 2-метилциклогексанол [605], капролактон [606] и 1,2-эпоксициклогексан [607]. Замещенные адипиновые кислоты были получены окислением смеси 3- и 4-метилциклогексанола [608].

4. ОКИСЛЕНИЕ ЦИКЛОГЕКСАНА АЗОТНОЙ КИСЛОТОЙ

Описано несколько способов окисления азотной кислотой самого циклогексана, а не промежуточного продукта его окисления [580, 582, 586, 609—611]. Процесс идет с весьма невысоким выходом (34—70%) по сравнению с окислением смеси циклогексанола и циклогексанона, причем в большей степени образуются побочные продукты, среди которых различные нитроциклогексаны и низшие дикарбоновые кислоты. Вместе с тем при проведении процесса в среде нитро- или динитроциклогексана выход удалось повысить до 90% [612]. Превращения циклогексана в нитроциклогексан удается избежать, что связано, как полагают, с протеканием сложной реакции между окисью азота, которая вызывает образование нитроциклогексана, и растворителем. Нитроциклогексан окисляется значительно медленнее циклогексана, а на образование динитроциклогексанов расходуется значительное количество азотной кислоты.

5. ОКИСЛЕНИЕ ЦИКЛОГЕКСАНА ВОЗДУХОМ ДО АДИПИНОВОЙ КИСЛОТЫ

Если окисление циклогексана проводить до более высоких степеней превращения, чем это необходимо в производстве смеси циклогексанол — циклогексанон, то основным продуктом реакции становится адипиновая кислота. Реакцию можно проводить в последовательно расположенных колонках окисления [613] или в две стадии с выделением продуктов первоначального окисления (например, [614—617]). Реакция протекает без растворителя [618—622] или в присутствии растворителя, обычно уксусной или другой карбоновой кислоты (например, [623—626]). Эффективной средой для проведения процесса оказались также ацетон [627] и *трет*-бутиловый спирт [628]. Изучено каталитическое действие кобальта [623], смесей марганца и меди [629—631] и смесей всех трех соединений [623, 632]. Ямагуши и др. [620] показали, что применение нафтената марганца дает лучшие результаты, чем использование солей кобальта, хрома, никеля или натрия. Оптимальная концентрация нафтената марганца 0,003 вес.%, при избытке катализатора возрастал выход муравьиной и уксусной кислот. В качестве инициаторов можно использовать циклогексанон [623], метилэтилкетон или ацетальдегид [624, 625], масляный альдегид [626] или озон [633, 634].

По данным Танака и др. [648], каталитическая активность ацетатов различных металлов изменяется в ряду: Co > Cr > Zn ⩾ Hg > Ni > Pb. Особенно эффективными оказались ацетилацетонат и ацетат трехвалентного кобальта, при применении которых отсутствует индукционный период, наблюдающийся при использовании ацетата двухвалентного кобальта. Окисление имеет первый порядок по циклогексану и первый порядок по катализатору [кобальт (III)]. Инициирующей и лимитирующей стадией, очевидно, является реакция

$$Co^{3+} + RH \longrightarrow Co^{2+} + R\cdot + H^{+}.$$

RH = Циклогексан

Наилучшие результаты получаются при проведении реакции в уксусной кислоте при 80—90 °C. В этих условиях конверсия циклогексана составляла 70—90%, а выход адипиновой кислоты выше 70%.

Как показали исследования с меченным ^{14}C циклогексаноном, адипиновая кислота получается окислением циклогексанона, а не прямо из циклогексана [649]. В результате различных реакций декарбоксилирования в довольно больших количествах образуются такие побочные продукты, как монокарбоновые и различные дикарбоновые кислоты [650]. Однако, как показали опыты с мечеными кислотами, окислительное декарбоксилирование очень мало отражается на выходе адипиновой кислоты, образование же глутаровой и янтарной кислот объясняется другими реакциями [651]. Как видно из данных таблицы, на процесс декарбоксилирования влияет температура [651].

Кислота	Выход, %/ч	
	90 °C	150 °C
Адипиновая	2,1	50
Глутаровая	1,8	13
Янтарная	1,3	13

В результате реакции получается также ε-оксикапроновая кислота [652—655], которая представляет собой перспективное сырье в производстве капролактама [653, 656] и гексаметилендиамина [656]. Из-за высокого содержания побочных продуктов при получении адипиновой кислоты таким методом очистка ее сопряжена с большими трудностями; предложен ряд способов экстракции [484, 636] и отмывки [638, 647].

Выход адипиновой кислоты около 50—80%, т. е. ниже, чем при окислении азотной кислотой.

6. ОКИСЛЕНИЕ ЦИКЛОГЕКСАНОЛА ИЛИ ЦИКЛОГЕКСАНОНА ВОЗДУХОМ ДО АДИПИНОВОЙ КИСЛОТЫ

Как указывалось в одном из ранних патентов [657], адипиновую кислоту можно получить с выходом 80% окислением циклогексанона воздухом в растворе уксусной кислоты в присутствии ацетата марганца. При использовании вместо ацетата марганца ацетата бария, который также может содержать некоторое количество кобальта [658], при конверсии 40% получают адипиновую кислоту с выходом 90% [659]. Хотя для окисления применяют и циклогексанол [635, 660], очевидно, предпочтительным исходным веществом является циклогексанон [631].

Согласно данным одного из патентов [661], смесь циклогексанола с циклогексаноном, полученную окислением в присутствии борной кислоты, перед дальнейшим окислением подвергают на окиси цинка дегидрированию до циклогексанона. Побочные продукты при окислении циклогексанона — капролактон и валерьяновая кислота [662], тогда как побочным продуктом окисления циклогексанола является 1,12-додекандикарбоновая кислота [660, 663]. Перекисные продукты, образующиеся при окислении циклогексанола в отсутствие катализатора, с помощью обработки муравьиной кислотой превращаются с хорошим выходом в ε-оксикапроновую кислоту [664, 665].

Подробные данные о процессе и его модификациях можно найти в различных публикациях [666—674]. Заслуживает быть отмеченным вариант с использованием гексаметилфосфамида и метилата натрия, позволяющий при окислении циклогексанона кислородом получать адипиновую кислоту с количественным выходом [675].

7. ОКИСЛЕНИЕ ДВУОКИСЬЮ АЗОТА

Без катализатора окисление циклогексана двуокисью азота идет очень медленно, и хотя таким способом можно получить адипиновую кислоту с высоким выходом, экономически он невыгоден [676, 677]. При использо-

вании ванадиевых или кремневых катализаторов подавляется образование низших гомологов, но процесс все еще идет в течение двух дней при 50 °С [678—681]. В присутствии как дегидратирующих агентов кизельгура или силикагеля при низких конверсиях основными продуктами реакции являются циклогексилнитрит и нитроциклогексан [682]. В отличие от нитроциклогексана циклогексилнитрит легко окисляется азотной кислотой до адипиновой кислоты. Циклогексанол и циклогексанон также легко дают адипиновую кислоту при окислении двуокисью азота [683], особенно в присутствии воздуха и метаванадата [684]. Известны и другие работы в этой области [685, 686].

Адипиновая кислота образуется также при окислении гександиола-1,6 по реакции Маурера [41].

В результате трехстадийного процесса с окислением на первой стадии циклогексена тетраокисью азота адипиновая кислота получается с суммарным выходом 76% [687]

$$C_6H_{10} + O_2 + N_2O_4 \longrightarrow C_6H_{10}(OONO_2)(NO_2)$$

$$C_6H_{10}(OONO_2)(NO_2) + (CH_3)_2NC(=O)N(CH_3)_2 \longrightarrow C_6H_9(=O)(NO_2) + (CH_3)_2NC(=O)N(CH_3)_2 \cdot HNO_3$$

$$C_6H_9(=O)(NO_2) + H_2SO_4 + 2H_2O \longrightarrow HOOC(CH_2)_4COOH + NH_2OH \cdot H_2SO_4$$

8. РЕГЕНЕРАЦИЯ ПОБОЧНО ОБРАЗУЮЩИХСЯ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Соответствующей обработкой азотной кислоты и других маточных растворов, остающихся после отделения адипиновой кислоты, можно получить глутаровую, янтарную и щавелевую кислоты [397, 688—690]. Для разделения могут быть использованы различные способы: при дополнительной выпарке вначале выпадают щавелевая и янтарная кислоты [691, 692]; при перегонке удается отделить ангидриды глутаровой и янтарной кислот от адипиновой кислоты [693—696]; кристаллизация из воды позволяет отделить янтарную или щавелевую кислоту от глутаровой, которая растворима намного лучше других кислот [697]; отгонка с паром позволяет отделить янтарную кислоту [698], а путем частичной нейтрализации можно удержать в растворе более сильные кислоты, янтарную и глутаровую [699]. Предложены также различные экстрагенты адипиновой кислоты: нитропарафины [700], смеси циклогексанона с кумолом [701, 702], октанол-2 [703—705], экстрагентом глутаровой кислоты является диизопропиловый эфир [706]. Указано [701], что в отличие от дикарбоновых кислот с нечетным числом атомов четночленные кислоты кристаллизуются из растворов в 70%-ной азотной кислоте и 1-нитропропане.

9. ОЧИСТКА АДИПИНОВОЙ КИСЛОТЫ

Адипиновая кислота, применяющаяся в синтезе полигексаметиленадипамида, должна быть чистой и не содержать примесей других дикарбоновых кислот, образующихся при ее производстве. Так, наличие в реакции даже

0,1 мол.% янтарной кислоты может вызвать уменьшение относительной вязкости полиамида на 0,4 единицы, вследствие меньшей термической устойчивости янтарной кислоты по сравнению с адипиновой содержание концевых аминогрупп в полимере может при этом возрасти на 1,3 моля на $1 \cdot 10^6$ г [707, 708].

Во избежание загрязнения адипиновой кислоты побочными дикарбоновыми кислотами первую перекристаллизацию ее из 30—60%-ной азотной кислоты необходимо проводить при температуре выше 40 °С. При этом выход очищенной адипиновой кислоты составляет всего лишь 70—85%. Оставшуюся в маточном растворе адипиновую кислоту получают без примесей кристаллизацией уже из 15%-ной азотной кислоты. В результате янтарная кислота, которую удаляют из реакционной системы, содержит только 0,46 кг адипиновой кислоты на 1 кг янтарной кислоты вместо обычного 1,0 кг. Адипиновую кислоту можно очищать также перекристаллизацией при 35 °С из 38%-ной азотной кислоты с последующим центрифугированием [709, 710].

При высоких температурах кристаллизации (40—70 °С) в присутствии примесей дикарбоновых кислот в пересыщенном растворе зародышеобразование подавляется, поэтому образуются большие и сравнительно чистые кристаллы адипиновой кислоты [711, 712].

В процессе кристаллизации адипиновой кислоты выпариванием чрезмерного вспенивания и образования кристаллов на стенках и в трубопроводах можно избежать добавлением силиконовых жидкостей [713]. Описана также кристаллизация с фильтрацией через ультратонкий фильтр [714], смешение горячего раствора адипиновой кислоты в 50%-ной азотной кислоте с холодной суспензией кристаллов рециркулята [715] и рециркуляция маточного раствора и промывной жидкости для сведения к минимуму потерь азотной кислоты [716].

При выделении адипиновой кислоты из смеси, содержащей 50% и менее адипиновой кислоты, посредством частичной нейтрализации раствора дикарбоновых кислот удается при кристаллизации получить 50—70% сравнительно чистой адипиновой кислоты [700, 717]. Этот прием основан на благоприятном равновесии, связанном с большей кислотностью и лучшей растворимостью глутаровой и янтарной кислот по сравнению с адипиновой. Путем экстракции эфиром после такой частичной нейтрализации можно отделить себациновую кислоту от адипиновой [718—720].

Низшие дикарбоновые кислоты удаляют из неочищенной адипиновой кислоты путем растирания смеси с горячей ледяной уксусной кислотой [721].

Из водно-аммиачного раствора капроновой и адипиновой кислот первую удаляют экстракцией углеводородом со спиртом или триалкиламином [722]. От капроновой кислоты можно освободиться также перегонкой с водяным паром [723].

При кристаллизации адипиновой кислоты на скорость роста кристаллов и их форму влияет добавка поверхностно-активных веществ [724, 725]. В присутствии поверхностно-активных веществ повышается уровень пересыщения раствора, при котором кристаллы адипиновой кислоты могут расти из зародышей без вторичной нуклеации, что, по-видимому, обусловлено адсорбцией и отравлением больших и более активных зародышей или неоднородных центров кристаллизации. Кристаллы, растущие в присутствии таких добавок, формируются лучше, имея более ровную поверхность, чем при росте без подобных веществ. Поверхностно-активные вещества анионного типа, например додецилтетрапропилбензолсульфонат натрия, селективно адсорбируются на [110] торцевых и [010] боковых поверхностях, тогда как поверхностно-активные вещества катионного типа, например триметилоктадециламмонийхлорид, селективно адсорбируются, давая монослой на гексагональной [001] поверхности.

10. ДРУГИЕ СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ АДИПИНОВОЙ КИСЛОТЫ

Описан также ряд других способов окисления: озонолиз циклогексена [417, 726—732]; озонолиз циклогексана, циклогексанола или циклогексанона в паровой фазе на окиси кремния или окиси алюминия в качестве катализатора [733]; окисление циклогексана воздухом и бихроматом [734]; окисление циклогексана окисью хрома(VI) [735]; окисление циклогексанона хромовой кислотой [736]; окисление циклогексанона гипобромитом натрия [737, 738]; обработка циклогексанона надмуравьиной кислотой [739]; окисление ε-оксикапроновой кислоты азотной кислотой [606]; щелочное плавление [740] или электрохимическое окисление [741] ε-оксикапроновой кислоты и окисление воздухом циклогексансульфокислоты, образующейся при реакции циклогексана с воздухом и двуокисью серы [742]. Вместе с другими дикарбоновыми кислотами адипиновая кислота получается в процессе окисления жирных кислот или парафинов азотной кислотой.

1,1,1,5-Тетрахлорпентан представляет собой один из теломеров, образующихся при реакции этилена с четыреххлористым углеродом, он дает адипиновую кислоту путем гидролиза предварительно полученного из него 1,1,1-трихлор-5-цианопентана [743—745].

Реппе и его сотрудники описали карбонилирование бутандиола-1,4 [40, 746, 747] и тетрагидрофурана [748, 749]. В присутствии иода и карбонила никеля как катализаторов из бутандиола-1,4 они получили адипиновую кислоту с выходом 69% после реакции в течение 4 ч при 260 °С и давлении окиси углерода 200 атм, аналогичные результаты были достигнуты при использовании тетрагидрофурана. Реакции идут через промежуточное образование δ-валеролактона [750]. Вместо тетрагидрофурана применяли тиофан [751]. Можно также карбонилировать бутадиен, но при этом получается смесь изомерных карбоновых кислот [752—755]. При карбонилировании этилпентаноата-2 образуется смесь эфиров этилянтарной, метилглутаровой и адипиновой кислот в соотношении 2 : (2—3) : (3—4) [756].

Г. Физические свойства

Полиморфизм у дикарбоновых кислот с четным и нечетным числом атомов углерода в цепи различен. Долгое время считали, что у адипиновой кислоты есть только одна кристаллическая форма, но в 1961 г. было показано, что при температурах ниже —150 °С существует вторая форма [757]. Стабильная при комнатной температуре α-форма адипиновой кислоты обычно образуется при кристаллизации из воды и представляет собой плоские слегка удлиненные гексагональные моноклинные пластины [724]. Для перекристаллизации можно использовать также этилацетат и спирт. Размеры ячейки следующие: a = 10,07 Å, b = 5,16 Å и c = 10,03 Å, пространственная группа C_2^5 ($P2_1/a$) [758—760]. Поверхность [001] преобладает, формируется она из карбоксильных групп; удлиненные боковые поверхности (010) и торцевые поверхности [110] содержат как карбоксильные, так и углеводородные группы. Карбоксильные группы молекул адипиновой кислоты отклоняются от плоскости атомов углерода цепи на 6°. Термическое расширение α-адипиновой кислоты идет меньше всего в направлении оси c и максимально в направлении, перпендикулярном плоскости [100], что объясняется увеличением угловой вибрации молекул [761].

Во избежание слеживания кристаллы адипиновой кислоты покрывают стеариновой кислотой в количестве 25—200 млн$^{-1}$ [762].

По данным Девиса и Томаса [368], ИК-спектр адипиновой кислоты значительно более сложный, чем спектр янтарной кислоты, причем с повы-

шением температуры в нем наблюдаются четкие и непрерывные изменения. ИК-спектры адипиновой кислоты исследованы также в работе [423], проведены исследования ИК-спектров ее —COOD-производного [249], изучены растворы адипиновой кислоты в D_2O и растворы ее четвертичных аммониевых солей [763], таллиевые комплексы [764] и динатриевая соль адипиновой кислоты [424]; получены также спектры комбинационного рассеяния адипиновой кислоты [765]. Обсуждается поляризация плоских колебаний адипиновой кислоты, активных в ИК-спектре [766].

Адипиновая кислота несколько растворима в холодной воде и достаточно хорошо растворима в горячей воде, однако по растворимости в воде она уступает своим двум соседним гомологам (табл. 1.9) [425, 767]. Адипиновая кислота очень хорошо растворима в метаноле, плохо растворима в бензоле (0,031 ммоль/л при 35 °С и 0,250 ммоль/л при 65 °С) [767]. Имеются данные о растворимости в различных смесях ацетона и метанола, а также ацетона и этанола [773]. Коэффициенты распределения ($k = C_в/C_{орг}$) между водой и некоторыми органическими растворителями при 26 °С равны [774]: *н*-бутанол, 0,31; циклогексанон, 0,32; этилацетат, 0,91; эфир, 2,2; изобутиловый спирт (при 22 °С), 0,29 [775]; метилизобутилкетон 1,3 [776] и метилизобутилкарбинол, 0,33 [776, 777].

Таблица 1.9

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АДИПИНОВОЙ КИСЛОТЫ

Свойство	Показатели свойств
Молекулярный вес	146,14
Температура плавления [768], °С	153,0—153,1
Дифференциальный термический анализ, эндотермы [769], °С	145, 310
Температура кипения [770], °С/мм рт. ст.	265/100, 244,5/50, 216,5/15
Давление паров $\lg p$ (мм рт. ст.) при 86—133 °С [368]	15,463—6757/T
Теплота возгонки [368], ккал/моль	30,9
Плотность [759], г/см³	1,345
Показатель преломления [65]	$N_x=1,464$, $N_y=1,506$, $N_z=1,592$
Теплота сгорания [38], кал/г	4579,7
Дипольный момент при 25 °С [178, 771]	2,30—2,60
Растворимость [425], г/100 г H_2O	
при 15 °С	1,44
при 34,1 °С	3,08
при 60 °С	17,6
при 87,1 °С	94,8
Теплота растворения при 35—55 °С [368], кал/моль	16 400
Константы ионизации в воде при 25 °С [772]	
K_1	$3,85 \cdot 10^{-5}$
K_2	$3,89 \cdot 10^{-6}$

Адипиновая кислота в твердом состоянии и в водном растворе корродирует малоуглеродистую сталь, но не оказывает никакого действия на нержавеющую сталь.

Д. Аналитические данные

Адипиновую кислоту можно анализировать обычными титриметрическими методами, но лучше всего чистоту ее определять измерением депрессии температуры замерзания [439, 778]. Следы моно- и дикарбоновых кислот можно отделить и количественно оценить с помощью распределительной

хроматографии на колонках. Келлер [778] приводит методики такого анализа, а также методики определения посторонних частиц, термической устойчивости (примеси, дающие окраску) и металлов. Описаны также другие варианты распределительной хроматографии на колонках, заполненных главным образом кремневой кислотой, с водной и буферной стационарными фазами [378, 427, 779].

Разработаны методы анализа диметилового эфира [264, 780], ди-*н*-пропилового эфира [781] и свободной адипиновой кислоты [782] газожидкостной хроматографией. Фазой при анализе диэфиров являются различные сложные полиэфиры, для анализа свободной кислоты применяют колонку, наполненную простым полиэфиром с концевыми карбоксильными группами.

При анализе адипиновой кислоты и ее гомологов тонкослойной хроматографией применяют смеси различных растворителей: 96%-ный этанол, вода и 25%-ный аммиак (100 : 12 : 16) [191]; бензол, метанол, уксусная кислота (45 : 8 : 4) [265]; диизопропиловый эфир, муравьиная кислота, вода (90 : 7 : 3) [783]; пропанол, 28° Bé аммиак (70 : 30) [784]; этилацетат, метанол, концентрированный аммиак (20 : 20 : 10) [785]; бутанол, ксилол, фенол, муравьиная кислота, вода (10 : 70 : 30 : 8 : 2) [786] и верхний слой равновесной смеси бензола и 80%-ной водной уксусной кислоты (100 : 17,5) [377].

Имеются также сведения о применении хроматографии на бумаге для анализа адипиновой кислоты [193, 194, 787—790].

Выведены уравнения, связывающие температуру плавления и состав смесей адипиновой кислоты с пимелиновой и пробковой кислотами [791], опубликованы технические условия на адипиновую кислоту [439, 778].

Е. Токсичность

В отличие от глутаровой кислоты, обладающей нефротоксическим действием, адипиновая кислота оказывает лишь незначительное раздражающее действие на почки. Горн с сотр. [792] сделал обзор по токсикологическим исследованиям адипиновой кислоты и на основании этих и его собственных данных сделал вывод, что она является безопасной добавкой в пищевые продукты, будучи похожа в этом отношении на лимонную и винную кислоты. В своих опытах Горн определял острую токсичность адипиновой кислоты на мышах при пероральном, внутрибрюшинном и внутривенном введении; он исследовал также хроническую токсичность, скармливая препарат животным. При внутривенном введении адипиновая кислота оказалась менее токсичной, чем винная или лимонная. Диглицеридадипинаты и полиглицеридадипинаты быстро расщепляются в желудочно-кишечном тракте крыс, причем остатки стеариновой кислоты хорошо всасываются [793]. Всасывание же самой адипиновой кислоты и особенно ее полиэфира оказалось замедленным. При скармливании крысам ежедневно различных доз адипиновой кислоты на протяжении 33 недель были получены следующие результаты: дозы до 400 мг не оказывали вредного действия, при дозе 400 мг наблюдались некоторые отклонения от нормы, при 800 мг отмечался выраженный токсический эффект [794]. В моче крыс, которым скармливали меченую адипиновую кислоту, кроме неизменной адипиновой кислоты, были обнаружены следующие продукты окисления: мочевина, глутаминовая кислота, молочная кислота, β-кетоадипиновая кислота, лимонная кислота и другие [795]. Возможно, что мочевина и лимонная кислота не являются прямыми метаболитами, а образуются из меченой двуокиси углерода. Нетоксичность адипиновой кислоты позволяет широко использовать ее для подкисления продуктов питания [796].

Ж. Применение для производства полимеров

Главное применение адипиновой кислоты связано с производством текстильных волокон на основе найлона-6,6. Написаны многочисленные обзоры и монографии, посвященные синтезу и свойствам найлона-6,6 [75, 797, 798], использованию его для производства волокон [799] и пластмасс [800]. Имеются подробные методики получения найлоновой соли и ее дальнейшей поликонденсации [801, 802].

Низкомолекулярные полиэфиры адипиновой кислоты используют как гидроксильный компонент в производстве полиуретановых пенопластов и пластмасс [803, 804]. Описаны получение и свойства полиэфиров [74], проведены рентгеноструктурные исследования таких полимеров [391], изучены их свойства как каучуков [393].

VII. ПИМЕЛИНОВАЯ КИСЛОТА

А. Введение

Первые данные о пимелиновой (от греческого *pimelē* — жир) кислоте относятся к 1837 г., когда Лорен решил, что окислением олеиновой кислоты азотной кислотой наряду с некоторыми другими дикарбоновыми кислотами он получил неизвестную кислоту и дал ей название. Другие исследователи позже также получали из жирных исходных веществ продукт, который, по их предположениям, был пимелиновой кислотой, однако их данные о температуре плавления и кристаллических формах этого вещества были различными. В 1862 г. Арппе установил, что вещество, полученное Лореном, вероятно, представляет собой смесь гомологов, и сделал ошибочный вывод, что пимелиновая кислота не образуется при окислении жиров. Чистая пимелиновая кислота не была получена до 1874 г., когда Шорлеммер и Дейл окислили суберон (циклогептанон) азотной кислотой. В 1877 г. Байер синтезировал ее из 3-(2-фурил)пропионовой кислоты. И только в 1884 г., когда Ганттер и Хелл выделили ее из продуктов окисления азотной кислотой касторового масла, был получен первый аутентичный образец пимелиновой кислоты. Буве в 1898 г. также показал, что пимелиновая кислота, так же как и другие дикарбоновые кислоты, начиная от щавелевой и кончая себациновой, образуется при окислении жиров. Шесть лет спустя Амоне получил эту кислоту омылением 1,7-гептандинитрила. Известно несколько примеров синтеза пимелиновой кислоты через малоновый эфир.

Пимелиновая кислота не производится в промышленных масштабах, и, пожалуй, нельзя назвать ни одной специфической области ее применения. Она обнаружена в моче животных и людей.

Б. Химические свойства

Пимелиновая кислота разлагается с декарбоксилированием при температуре около 300 °C [93]. При сухой перегонке кислоты (или лучше, по данным Ружички, ее ториевой соли) получают циклогексанон. Нагревание кислоты с хлористым ацетилом или уксусным ангидридом дает полиангидрид (т. пл. 53—55 °C). При молекулярной перегонке полиангидрида выделяется жидкий мономер, который весьма неустойчив и быстро превращается в полимер [24]. Пимелиновая кислота образует эфиры, диамид и динитрил, причем способы их получения аналогичны синтезу соответствующих производных ее гомологов.

В. Синтез

В сборнике «Синтезы органических препаратов» приведены методики получения пимелиновой кислоты из (а) циклогексанона через конденсацию с диэтилоксалатом с образованием этил-2-кетоциклогексилглиоксалата, декарбонилирование его до этил-2-кетогексагидробензоата и расщепление этого β-кетоэфира до кислоты в сильной щелочи [805] и (б) из салициловой кислоты восстановлением с последующим расщеплением натрием в изоамиловом спирте [806]. Суммарный выход по каждому из методов не превышает 50%.

Разработаны условия, упрощающие процесс получения пимелиновой кислоты из пентаметиленгликоля (образующегося из тетрагидропирана и фурфурола) через промежуточные бромид и нитрил, позволяющие получать ее с суммарным выходом около 75% [39, 807].

Прямое карбоксилирование циклогексанона с последующим раскрытием цикла проводится на трудно восстанавливаемом хромитном катализаторе, содержащем марганец, цинк и магний [808].

Показано [809], что карбонилирование перекисей циклогексанона, особенно 1-окси-1′-оксипероксициклогексилпероксида, до пимелиновой кислоты идет в таких растворителях, как мочевина, в присутствии сульфата двухвалентного железа [809]. Реппе [748] приводит условия карбонилирования тетрагидропирана до пимелиновой кислоты.

Расщепление в сильных щелочах различных производных циклогексана и особенно циклогексена привлекало внимание как потенциальный промышленный способ производства пимелиновой кислоты. Так, например, обработкой 2-цианоциклогексанона (из 2-хлорциклогексанона) сильной щелочью получают пимелиновую кислоту с выходом 85% [810]. Однако более целесообразно в качестве исходных веществ применять аддукты реакции Дильса — Альдера, образующиеся при реакции бутадиена с акрилонитрилом, акролеином, акриловой кислотой или малеиновым ангидридом [811—815]. Выход пимелиновой кислоты из таких исходных веществ достигает 88%. Продукт щелочной обработки 3-циклогексен-1-нитрила можно обесцветить обработкой озоном [815]. Добавки серы или полисульфидов щелочных металлов к щелочи способствуют повышению выхода до более чем 90% [816]. 3-Циклогексенкарбоксальдегид (1,2,3,6-тетрагидробензальдегид) и его производные также привлекли внимание в качестве исходных веществ для синтеза пимелиновой кислоты [817—821]. Щелочное плавление тетрагидрофурилпропанола приводит к образованию пимелиновой кислоты с выходом только 31%, тогда как при использовании гептандиола-1,7 выход достигает 79% [822].

Пимелиновую кислоту получают также в три стадии из фурфурола с суммарным выходом 86% через промежуточное образование фурилакриловой кислоты и диэтил-4-кетопимелината [823]. Фурилакриловую кислоту синтезируют реакцией фурфурола и малоновой кислоты, но ее можно получить также конденсацией Перкина фурфурола с уксусным ангидридом и ацетатом натрия [824а]. 4-Кетопимелиновая кислота легко получается в форме дилактона, который образуется нагреванием янтарной кислоты или ее ангидрида в среде органического растворителя [271]. 4-Кетопимелиновую кислоту восстанавливают гидразином и гидроокисью калия [823], ее можно также гидрировать в виде натриевой соли в водном растворе [824б, 825] или восстанавливать электролитически [826].

Выход пимелиновой кислоты достигает более 90% при окислении гептандиола-1,7 тетраокисью азота [41]. Пимелиновая кислота, полностью замещенная в обоих положениях, была синтезирована по следующей схеме: ацетон → форон → дилактон и дилактам фороновой кислоты → 2,2,6,6-тетраметилпимелиновая кислота [827].

Г. Физические свойства

β-Пимелиновая кислота устойчива ниже температуры перехода, составляющей 74—75 °C, тогда как α-форма устойчива выше этой температуры [828]. Однако α-пимелиновая кислота устойчива также при комнатной температуре и проходит по крайней мере несколько недель, прежде чем она превращается в β-форму, причем растирание ее в порошок или термообработка предотвращают этот переход.

Обе формы являются моноклинными, причем по внешнему виду α-форма напоминает пластинки или чешуйки. По-видимому, α-форма имеет пространственную группу $P2_1/c$, а β-форма — пространственную группу $C2/c$ [420, 760, 829, 830]. Угол между плоскостями карбоксильных групп равен 60°. В β-пимелиновой кислоте каждая карбоксильная группа находится под углом примерно 30° к плоскости центральных атомов углерода. В α-пимелиновой кислоте одна карбоксильная группа расположена под углом 44°, а другая — под углом 18° [829].

В литературе приводятся ИК-спектры самой кислоты [423, 831, 832] и ее натриевой соли [424].

Пимелиновая кислота сравнительно плохо растворима в воде — 100 г насыщенного раствора при 22 °C содержат 4,965 г кислоты [810] — и легко растворяется в спирте, эфире и горячем бензоле. Она почти нерастворима в холодном бензоле (0,0199 г в 100 г бензола при 25 °C) [62]. Коэффициенты распределения ($k = C_в/C_{орг}$) между водой и некоторыми органическими растворителями при температуре около 26 °C равны [774]: *н*-бутанол, 0,15; этилацетат, 0,38; эфир, 0,91 и изобутиловый спирт (при 20 °C), 0,14 [775].

Хьюстон и Ван Сандт [791] приводят данные по температурам плавления и температурам эвтектики для ряда бинарных смесей пимелиновой и адипиновой, пробковой или азелаиновой кислот. Некоторые физические свойства пимелиновой кислоты приведены в табл. 1.10.

Таблица 1.10

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПИМЕЛИНОВОЙ КИСЛОТЫ

Свойство	Показатели свойств
Молекулярный вес	160,17
Температура плавления [768], °C	105,7—105,8
Температура кипения, °C/мм рт. ст.	272/100, 251,5/50, 223/15
Плотность при 25 °C [372], г/см^3	1,287
Показатель преломления [65]	$N_x = 1,458$, $N_y = 1,492$, $N_z = 1,579$
Теплота сгорания [38], кал/г	5169,5
Дипольный момент [771]	2,36—2,47
Константы ионизации в воде	
K_1 [833]	$3,097 \cdot 10^{-5}$
K_2 [772]	$3,74 \cdot 10^{-6}$

Д. Аналитические данные

Буве [834] отделил пимелиновую кислоту от янтарной, глутаровой и адипиновой кислот. Глутарат кальция, очень хорошо растворимый в воде, легко отделяется от пимелината кальция, который слегка растворим в холодной воде, но совершенно нерастворим в горячей воде.

Е. Токсичность

Информация о токсикологическом или физиологическом действии пимелиновой кислоты отсутствует; основываясь же на хорошо изученных свойствах адипиновой кислоты, можно, по-видимому, считать ее нетоксичной.

Ж. Применение для производства полимеров

Коршак и Виноградова [74] исследовали различные полиалкиленпимелинаты и описали их свойства. Фуллер, Фрош и Пейп [432] определили период идентичности волокна политриметиленпимелината, который оказался равным 23,6 Å.

Полиамиды, как и сложные полиэфиры, были исследованы главным образом советскими учеными [75], которые синтезировали также сополиамиды пимелиновой кислоты. Полиамид пимелиновой кислоты и 4,4′-диамино-3,3′-диметилдифенилметана, полученный поликонденсацией в расплаве [435] или на границе раздела двух фаз [434], имеет температуру плавления 200—215 °C и начинает разлагаться в интервале 340—365 °C.

VIII. ПРОБКОВАЯ КИСЛОТА

А. Введение

Впервые пробковая кислота была получена при действии азотной кислоты на пробку (латин. *suber*) в 1781 г. Брунателли. Позднее Лорен в 1837 г. обнаружил ее в смеси кислот, образующихся при окислении азотной кислотой олеиновой или стеариновой кислоты. Тилли впервые в 1841 г., а за ним в 1861 г. Арппе использовали в качестве источника жирной кислоты касторовое масло, окисление которого, как правило, дает лучшие результаты. При окислении касторового масла образуется смесь пробковой и азелаиновой кислот, причем соотношение между ними определяется продолжительностью реакции, ее температурой и концентрацией азотной кислоты. Веркад [835] исследовал окисление рицинолевой кислоты азотной кислотой и установил, что азелаиновая кислота окисляется азотной кислотой легче пробковой. Следовательно, повышение температуры реакции, концентрации азотной кислоты и увеличение продолжительности процесса способствуют повышению доли пробковой кислоты в продукте реакции, однако даже в оптимальных условиях образования одной или другой кислоты удалось получить азелаиновую кислоту с выходом только 24%, а пробковую кислоту с выходом 11%. К другим давно описанным способам получения пробковой кислоты относятся: электролиз моноэтилглутарата, осуществленный в 1891 г. Крамом, Брауном и Уолкером; гидролиз суберонитрила, продукта реакции 1,6-дихлоргексана и цианистого калия, который провел в 1903 г. Амоне; и окисление циклооктана азотной кислотой (Вилльштеттер и Ферагут, 1907 г.) или хромовой кислотой (Уоллач, 1908 г.).

В настоящее время нельзя назвать ни одной крупной области применения пробковой кислоты, однако ее можно считать весьма перспективным химическим веществом, что, вероятно, объясняется ее доступностью.

Б. Химические свойства

По данным Коршака и Рогожина [93], пробковая кислота начинает декарбоксилироваться при температуре около 345 °C; т. е. она стабильнее всех низших гомологов и ближайшего высшего гомолога — азелаиновой

кислоты. Полиангидрид пробковой кислоты образуется при нагревании кислоты с уксусным ангидридом [24]. В условиях молекулярной перегонки полимер медленно деполимеризуется с образованием небольшого количества димера, стабильного при нагревании до температуры плавления, 55—57 °С. Сухая перегонка ториевой или кальциевой соли пробковой кислоты или самой кислоты в присутствии железных опилок дает суберон с выходом 35—40%. Хлорангидрид, эфир и амид кислоты получают обычными способами.

В. Синтез

Промышленное производство циклооктена и циклооктана началось в 1968 г., по-видимому, именно эти соединения являются экономически наиболее выгодными исходными веществами для синтеза пробковой кислоты. Указанные соединения получают гидрированием 1,5-циклооктадиена, который образуется в результате циклической олигомеризации бутадиена. Разработано несколько способов получения пробковой кислоты из таких исходных веществ, но, по-видимому, наилучшим из них является способ, аналогичный методу синтеза адипиновой кислоты. Он заключается в окислении циклооктана воздухом до получения смеси кетона со спиртом и последующем окислении ее азотной кислотой. См. также разд. XI, в котором приведен аналогичный способ синтеза додекандикарбоновой кислоты из циклододекана.

Окисление воздухом можно вести без катализатора до степени превращения 10%, однако путем регулирования содержания кислоты в реакционной смеси добавлением бисульфата натрия [836] или первичного кислого фосфата натрия [837] можно существенно снизить протекание побочных реакций. При восстановлении образующейся гидроперекиси сульфидом натрия получается продукт, содержащий 89% циклооктанола и 6% циклооктанона. Последующее окисление такого продукта азотной кислотой дает пробковую кислоту с суммарным выходом 76%, считая на циклооктанон.

Циклооктан можно окислять также двуокисью азота в присутствии метаванадата аммония [838].

Другой способ получения циклооктана был разработан Реппе и др. [839, 840], синтезировавшими циклооктатетраен из ацетилена в присутствии цианистого никеля. В условиях контролируемого гидрирования можно получать моноен или насыщенный углеводород. Под действием таких окислителей, как окись хрома, азотная кислота или перманганат калия, циклооктен легко расщепляется, давая пробковую кислоту. Окисление азотной кислотой обычно проводят в присутствии соединения ванадия, которое, как полагают, является избирательным катализатором [841]. Показано, что при использовании в качестве катализатора смеси солей ванадия и марганца выход кислоты выше, чем в присутствии только одного соединения ванадия [842].

Способ получения пробковой кислоты из бутадиена состоит из следующих стадий: 1,4- или 1,2-присоединение хлорметилметилового эфира с одновременной реакцией с окисью углерода и ацетиленом в присутствии карбонила никеля; гидрирование 8-метокси-2,5- или 8-метокси-2,4-октадиен-1-карбоновой кислоты и окисление ω-метоксикаприловой кислоты азотной кислотой [843]. Другой способ получения пробковой кислоты состоит в димеризации 1-метоксибутен-1-ина-3 (из диацетилена и метанола) до 1,8-диметоксиоктадиен-1,7-диина-3,5 с последующим присоединением метанола по концевым енолэфирным группам, гидрировании, гидролизе и окислении [844].

Представляет интерес также способ получения пробковой кислоты реакцией окиси углерода и ацетилена с 1-хлор-4-цианобутеном-2 в при-

сутствии карбонила никеля с образованием в качестве промежуточного соединения 7-циано-2,5-гептандикарбоновой кислоты [845].

Альтернативой синтезу пробковой кислоты через окисление циклооктана является озонолиз циклооктена. Фремери и Филдс [730, 731] озонированием циклооктена в водной эмульсии в присутствии перекиси водорода и щелочи получили пробковую кислоту в одну стадию с выходом 63%. Во избежание образования полимерных перекисей, которые снижают выход кислоты, в реакционную среду необходимо добавлять поверхностно-активные вещества, способствующие образованию мелких капель эмульгирующегося вещества. Циклооктадиен-1,5 озонируется с 52%-ным выходом до 4-октендикарбоновой кислоты. В ряде последних патентов предложено использовать другие растворители и проводить процесс в других условиях. Так, озонирование можно вести в среде карбоновой кислоты, содержащей 1—10% воды [846]. При последующем окислении продуктов озонолиза при кипении растворителя в присутствии дополнительных количеств воды (суммарное содержание воды в системе 25—35%) получается пробковая кислота с выходом 60%. Указывается, что предпочтительно в качестве растворителя применять пропионовую кислоту, причем при термическом разложении продуктов озонолиза в отсутствие окислителя образуется смесь пробковой и альдегидопробковой кислот, тогда как в присутствии кислорода получается главным образом одна пробковая кислота [847]. Перри [848] озонировал циклооктадиен-1,5 в среде метанола с метиленхлоридом; последующее окисление продуктов озонолиза кислородом в присутствии окиси серебра приводило к образованию 4-октендикарбоновой кислоты с выходом 75%. Маджиоло [849] получил пробковую кислоту с выходом 78% озонолизом циклооктена в пропионовой кислоте при 0 °С с последующим окислением кислородом при тщательном соблюдении температурного режима реакции (в начале реакции температура 70 °С, в конце — 105—110 °С).

При реакции 2 молей ацетилена и 4 молей окиси углерода в присутствии карбонила кобальта образуется бифурандион — ненасыщенный дилактон,— гидролизом которого можно получить пробковую кислоту [850—852].

Теломеризация этилена с четыреххлористым углеродом дает смесь теломерных гомологов, включая 1,1,1,5-тетрахлорпентан. При цианировании его с последующим гидролизом получается пробковая кислота [744, 745].

Реппе с сотр. [40] получил пробковую кислоту с выходом 90% карбонилированием гександиола-1,6 в присутствии карбонила никеля.

В лаборатории пробковую кислоту можно получать из гександиола-1,6 с суммарным выходом 76% по следующей схеме: диол → дибромид → динитрил → пробковая кислота [39]. Ее можно синтезировать также, исходя из тетрагидропирана: тетрагидропиран → ω-ацетоксипентилхлорид → ω-бромпентилхлорид → ω-галокапронитрил → диэтил-ω-цианопентилмалонат → пробковая кислота [807]. В расчете на исходный тетрагидропиран выход пробковой кислоты составляет 30%. Хорошим способом синтеза является конденсация 1,3-циклогександиона-1,3 (дигидрорезорцина) с различными органическими галогенидами [53]. Так, пробковую кислоту удалось получить с выходом 50% конденсацией этилбромацетата с дионом с последующим восстановительным расщеплением продукта конденсации.

Как уже было указано во введении, пробковая кислота образуется вместе с азелаиновой кислотой с низким выходом в результате окисления рицинолевой кислоты азотной кислотой. Разделять такую смесь, по-видимому, лучше всего перегонкой диметиловых эфиров кислот [853]. Эти кислоты можно также разделить с помощью кристаллизации менее растворимой пробковой кислоты из смеси бензола с этанолом (4 : 1 по объему) [854]. К числу других применяющихся на практике способов разделения относятся: а) экстракция твердой смеси эфиром для удаления азелаиновой кислоты (растворимость азелаиновой кислоты 2,7 ч., а пробковой кислоты —

0,8 ч. в 100 ч. эфира), затем бензолом (в котором пробковая кислота умеренно растворима) [855]; б) фракционная кристаллизация из воды, из которой первой кристаллизуется азелаиновая кислота [856]; в) осаждение магниевых солей (в 100 ч. воды при 18 °С растворяется 3,63 ч. азелината магния и 13,54 ч. суберата магния) [857]. Ганттер и Хелл [858] пришли к выводу, что:

1) водная перекристаллизация непрактична;

2) с помощью экстракции эфиром можно получить чистую пробковую кислоту, но не азелаиновую кислоту;

3) дробная кристаллизация кальциевых, марганцевых или магниевых солей дает чистуюазелаиновую кислоту, но не чистую пробковую кислоту;

4) полного разделения лучше всего достичь сначала экстракцией эфиром с последующей кристаллизацией магниевых солей.

Г. Физические свойства

Пробковая кислота относится к разряду диморфных соединений, причем температура перехода лежит около 90 °С [859]. β-Форма, устойчивая при комнатной температуре, имеет пространственную группу $P2_1/C$ и представляет собой моноклинные чешуйчатые образования [760, 860].

Определены ИК-спектры пробковой кислоты [368, 423, 832].

Пробковая кислота растворима в воде хуже, чем пимелиновая кислота, и даже несколько хуже, чем азелаиновая кислота (табл. 1.11). Имеются

Таблица 1.11

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОБКОВОЙ КИСЛОТЫ

Свойство	Показатели свойств
Молекулярный вес	174,19
Температура плавления [368], °С	143,0—143,3
Температура кипения, °С/мм рт. ст.	279/100, 258,5/50, 230/15
Плотность [860], г/см^3	1,270
Показатель преломления [65], кал/г	$N_x=1{,}469$, $N_y=1{,}507$, $N_z=1{,}587$
Теплота сгорания [38], кал/г	5645,7
Дипольный момент при 25 °С [771]	2,27—2,44
Растворимость [861], г/100 мл водного раствора	
при 0 °С	0,08
при 15 °С	0,13
при 20 °С	0,16
при 35 °С	0,45
при 50 °С	0,98
при 65 °С	2,22
Константы ионизации в воде [772]	
K_1	$3{,}05\cdot10^{-5}$
K_2	$3{,}85\cdot10^{-6}$

данные о растворимости пробковой кислоты в бензоле и разбавленной соляной кислоте [767]. Растворимость в различных спиртах при 40 °С (на 100 г спирта): в метаноле 32,0 г; в этаноле 18,4 г; в пропаноле 13,9 г. Кристаллы для кристаллографических исследований готовят нагреванием раствора кислоты в серном эфире при 100 °С в запаянной ампуле с последующим медленным охлаждением [862]. Марвел и Ричардс [774] приводят следующие коэффициенты распределения ($k = C_в/C_{орг}$) между водой и некоторыми органическими растворителями при 26 °С: *н*-бутанол, 0,12; этилацетат, 0,16; эфир, 0,34; хлороформ, бензол и гексан, все больше 10.

Д. Аналитические данные

Пробковую кислоту можно отделить от других дикарбоновых кислот хроматографически на колонке с кремневой кислотой и стационарной фазой, состоящей из цитратного буфера с pH 5,4 [779]. Для бинарных смесей пробковой кислоты с адипиновой, пимелиновой, азелаиновой и себациновой кислотами найдены зависимости между их составом и температурой плавления [791].

Е. Токсичность

Натриевая соль пробковой кислоты оказывает слабовыраженное нефротоксическое действие при подкожном введении кроликам [863]. По сравнению с остальными четночленными дикарбоновыми кислотами пробковая кислота является наиболее слабым метаболитом и выделяется при введении в организм в виде натриевой соли практически в неизменном виде [864—867].

Ж. Применение для производства полимеров

Имеются рентгеноструктурные исследования полиэфиров пробковой кислоты и этилен- [868], триметилен- [432] и декаметиленгликолей [431].

Высокоплавкий (295 °С) термостойкий полиамид был получен, исходя из пробковой кислоты и *транс*-1,4-*бис*-(аминометил)циклогексана [869]. Полимер отличается превосходной гидролитической устойчивостью и может найти применение для изготовления различных пластмасс [870].

IX. АЗЕЛАИНОВАЯ КИСЛОТА

А. Введение

Лорен в 1837 г. сообщил, что им среди продуктов окисления олеиновой кислоты азотной кислотой обнаружена новая кислота, которую он назвал азелаиновой. Бромайзу не удалось подтвердить данные Лорена, поэтому на несколько лет об этой кислоте забыли. В 1857 г. Вюрц получил кислоту, которую он назвал лепаргиловой, а Бактон выделил кислоту из китайского воска и назвал ее анчоевой. Арппе в 1862 г. доказал, что обе эти кислоты идентичны азелаиновой кислоте, полученной Лореном, и показал, что лучшим способом ее синтеза является окисление азотной кислотой касторового масла. Этот метод применялся на протяжении многих лет, хотя выход кислоты был низким. Выше, в разд. VIII, сообщается о методе синтеза азелаиновой кислоты вместе с пробковой кислотой и способах их разделения.

В природе азелаиновая кислота встречается в сосновом масле, прогорклом масле, моче жеребых кобыл и в ряде случаев в моче коров.

К ранним методам синтеза азелаиновой кислоты относятся: реакция пентаметиленбромида с натриймалоновым эфиром с последующим декарбоксилированием (Хоорт и Перкин в 1894 г.), окисление 9,10-диоксиоктадекандикарбоновой кислоты перманганатом (Эдмед в 1898 г.) или в присутствии щелочи (Ле Зуер в 1901 г.), окисление перманганатом в щелочной среде рицинолеата калия (Макенн в 1899 г.), восстановление 5-оксинонандикарбоновой кислоты иодистым водородом (фон Пехман в 1904 г.), озонолиз олеиновой кислоты (Харрис и Тенк, в 1907 г.), взаимодействие магниевого производного 1,7-дибромпентана с двуокисью углерода (фон Браун и Собецкий в 1911 г.) и окисление олеиновой кислоты тетраокисью азота (Егеров в 1912 г.) или воздухом (Чиамчиан и Зильбер в 1914 г.).

В настоящее время в промышленности азелаиновую кислоту получают озонолизом олеиновой кислоты, причем в США все производство ее сосредоточено на заводах фирмы Emery Industries, Inc. Ежегодное производство этой кислоты составляет примерно 9000 т. В основном азелаиновая кислота применяется в виде ее эфиров для пластификации поливинилхлорида. По данным доклада американской тарифной комиссии, производство эфиров азелаиновой кислоты в 1967 г. составляло 8000 т. Эфиры азелаиновой кислоты применяются также в качестве смазок.

Б. Химические свойства

По термической стойкости азелаиновая кислота несколько уступает пробковой и себациновой кислотам и начинает декарбоксилироваться при температуре около 330 °С (по данным измерения давления паров [22]) или около 320 °С (по данным термогравиметрического анализа [23]). Мицкевич и Агабеков [871] установили, что окислительное декарбоксилирование начинается уже при 130 °С, причем окисление ингибируется добавками бромидов кобальта или марганца и вызывается действием ионов брома. По сравнению с низшими гомологами азелаиновая и пробковая кислоты с большим трудом окисляются перекисью водорода при 60 °С в присутствии соли меди [29].

В результате сухой перегонки ториевой соли азелаиновой кислоты с выходом 20% образуется циклооктанон [872]; при использовании соли железа выход циклического кетона не превышает 10% [873]. При обработке кислоты ледяной уксусной кислотой образуется полиангидрид азелаиновой кислоты. В условиях молекулярной перегонки полимер дает неустойчивое жидкое вещество — мономер, быстро переходящий снова в линейный полимер [24].

Описаны способы получения следующих производных азелаиновой кислоты: диэтилазелаината, моноэтилазелаината и 8-карбэтоксиоктаноилхлорида [874, 875]; дихлорангидрида азелаиновой кислоты [876] и ее динитрила [877].

В. Синтез

1. ОЗОНОЛИЗ

Озонолиз олеиновой кислоты, принятый в промышленности метод производства азелаиновой кислоты, является также одним из лучших препаративных способов ее синтеза

$$CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_7COOH \xrightarrow[\text{растворители}]{O_3} \text{Продукты озонолиза.}$$

$$\text{Продукты озонолиза} \xrightarrow{(O)} \underset{\text{пеларгоновая кислота}}{CH_3(CH_2)_7COOH} + \underset{\text{азелаиновая кислота}}{HOOC(CH_2)_7COOH}$$

В зависимости от природы применяемого растворителя, кроме озонида, имеющего строение 1,2,4-триоксолана

$$-CH\overset{O-O}{}CH-, \quad \text{(цикл: } -CH{<}\text{ мостики } O{-}O \text{ и } O\text{)}$$

могут получаться и другие продукты озонолиза [878]. После первой работы Харриса, который проводил озонирование в отсутствие растворителя, а разложение продуктов озонолиза — термически в водной среде, появилось

большое число работ, особенно патентов, в которых предлагаются различные модификации и усовершенствования этого метода.

Риче [879] обрабатывал олеиновую кислоту озоном в присутствии уксусной кислоты и воды, а затем для разложения продуктов озонолиза — перекисью водорода (или без нее) или окисью хрома; в качестве катализатора можно применять соли железа или марганца. Хорошие результаты дает окисление продуктов озонолиза окисью серебра в водной щелочи [880, 881], однако из-за его дороговизны предпочитают использовать с этой целью кислород [882—884]. Окисление идет лучше в присутствии небольших добавок озона [885] или ацетата марганца [886]. Поскольку озонолиз желательно проводить в среде растворителя, для этой цели применяется карбоновая кислота, например уксусная [884] или пеларгоновая [883]. При термическом разложении продуктов озонолиза, полученных в отсутствие растворителей, образуется смесь карбонильных и карбоксильных соединений, причем максимальное количество карбонилсодержащих веществ получается при 100 °С, при температурах же выше 140 °С соотношение альдегид : кислота становится постоянным [887]. Для получения динитрила азелаиновой кислоты окислительным озонолизом жирных кислот таллового масла с последующим амидированием и дегидратацией в качестве растворителя применяют смесь пеларгонитрила и капронитрила [888].

Технология этого процесса описана в патенте [883]. Олеиновую кислоту (455 кг) разбавляют 275 кг пеларгоновой кислоты и обрабатывают кислородом, содержащим 1,75% озона в противоточном абсорбере при 25—45 °С. Затем продукты озонолиза обрабатывают при 75—120 °С в течение 6 ч в трех последовательно расположенных реакторах. Пеларгоновую кислоту (455 = 275 + 180 кг) отгоняют при температуре 230 °С и остаточном давлении 25 мм рт. ст., после чего при 270 °С и давлении 3—4 мм рт. ст. перегоняют азелаиновую кислоту. Последнюю очищают обработкой кипящей водой, в которой азелаиновая кислота растворима, а насыщенные жирные кислоты, содержащиеся в исходной олеиновой кислоте, нерастворимы. Показано, что применение воды в количестве около 100 вес.% от суммы олеиновой и капроновой кислот способствует повышению выхода азелаиновой кислоты и регулированию процесса ее образования. Вода может даже полностью заменять органический растворитель, описан процесс с использованием 10%-ной водной эмульсии олеиновой кислоты с разложением продуктов озонолиза гидроокисью натрия [890]. Хромогенные вещества удаляют гидрированием образующихся кислот на никелевом катализаторе в присутствии активированной глины [891]. Получающиеся кислоты можно очищать также путем дополнительной обработки озоном, экстракции монокарбоновых кислот октаном, кристаллизацией и, наконец, перегонкой [892]. Посредством этерификации остатка после отгонки фракции, содержащей пеларгоновую кислоту, можно еще больше увеличить выход азелаиновой кислоты [893].

Описаны многочисленные варианты этого процесса. Реакцию можно проводить в жидкой фазе под действием тихого электрического разряда [894] или в паровой фазе при пониженном давлении (10—150 мм рт. ст.) [895].

Показано, что применение ортофосфорной кислоты на стадии обработки продуктов термического разложения озонированной смеси кислородом в присутствии ацетата марганца приводит к повышению выхода азелаиновой кислоты [896].

Основная проблема, с которой сталкиваются при окислении воздухом или кислородом,— это цепная деструкция с образованием низших гомологов пеларгоновой и азелаиновой кислот. Пазеро и др. [897] получили смесь указанных кислот с выходом только 60—70% от теоретического, причем основным побочным продуктом был сложный эфир. Побочными продукта-

ми, например от олеинонитрила, были октил-ω-цианооктаноат и ω-цианогептилпеларгонат [898]. Возможным механизмом их синтеза является окисление альдегидов, образующихся при озонолизе, до надкислот с последующим получением перекисей ацилов и их разложением до сложного эфира [899]. По существу это реакция Байера — Виллигера [900]. Вода, находящаяся в реакционной системе на стадии озонолиза, увеличивает выход желаемого продукта и снижает выход побочно образующегося эфира, по-видимому действуя как ингибитор свободнорадикального процесса [901].

Роль цепной деструкции можно уменьшить также окислением продуктов озонолиза, получающихся в метаноле, надмуравьиной кислотой [902] или используя при окислении кислородом восстановленную окись платины как катализатор [901].

При окислении кислородом продуктов озонолиза олеиновой кислоты в уксусной кислоте при 60—100 °С в качестве катализатора применяют ацетат марганца [903].

2. ОКИСЛЕНИЕ АЗОТНОЙ КИСЛОТОЙ

Одним из первых способов получения азелаиновой кислоты было окисление олеиновой кислоты азотной кислотой. К сожалению, наряду с основным продуктом при этом образуется большое число более короткоцепочечных фрагментов, поэтому выделение азелаиновой кислоты в таком процессе сопряжено со значительными трудностями. Так, Эллингбоу [904], работавший с 88%-ной азотной кислотой с добавкой 0,1% ванадата аммония как катализатора при 30—35 °С, получил продукт с выходом 60%, который, по его данным, содержал 65% азелаиновой и 35% пробковой кислот. Кирьякка и Ниеминен [905] использовали 95%-ную кислоту при температуре 25 °С и нашли, что продукт реакции имеет состав, приведенный в нижеследующей таблице. При окислении 85%-ной азотной кислотой состав продуктов был такой же. При использовании 75%-ной кислоты реакция идет очень медленно. Когда Кирьякка и Ниеминен попытались воспроизвести методику Спральса и Гриффита [906], которые работали при 75—110 °С с 65%-ной кислотой в присутствии как катализатора двуокиси марганца, они получили низкие выходы кислот с относительно большим содержанием пробковой кислоты.

Образующаяся кислота	Количество образующейся кислоты, вес.%	
	при окислении олеиновой кислоты	при окислении линолевой кислоты
Себациновая	2	Следы
Азелаиновая	44—56	2
Пробковая	16—17	36
Пимелиновая	7—12	12
Адипиновая	3—4	Следы
Глутаровая, Янтарная	6—10	38

Гут и Гюйер [907] подробно исследовали закономерности этой реакции. Выход нитро- и нитрозопроизводных олеиновой кислоты снижается при окислении 64%-ной азотной кислотой с добавкой 0,1% пятиокиси ванадия при 105 °С в течение 3 ч; количество дикарбоновых кислот возрастает с повышением давления до 5 атм. При изменении давления от 10 до 20 атм выход азотсодержащих соединений уменьшается, количество низших дикарбоновых кислот увеличивается. При использовании 32%-ной азотной кислоты основными продуктами реакции при 80 °С являются азотсодержащие соединения; азелаиновая и другие дикарбоновые кислоты образуются с наиболее высоким выходом при температуре реакции 140 °С. При использовании 64%-ной азотной кислоты количество азотсодержащих соединений оказалось значительно более низким как при 80 °С, так и при 140 °С, суммарный же выход дикарбоновых кислот был намного выше, чем при окислении 32%-ной кислотой, однако ни в одном из рассмотренных случаев не удалось достигнуть выхода азелаиновой кислоты выше 10%. Во всех случаях основ-

ным продуктом была глутаровая кислота. Выход высших дикарбоновых кислот (C_6 — C_9) оказался самым высоким при 90 °С и молярном соотношении 85%-ной азотной кислоты и олеиновой кислоты 20 : 1. Важным фактором получения дикарбоновых кислот с высоким выходом является оптимальное количество водной фазы: при несоблюдении его наблюдается тенденция увеличения выхода азотсодержащих соединений.

Гут с сотр. [28] исследовал окислительное расщепление азелаиновой, себациновой, каприновой и пеларгоновой кислот азотной кислотой. При действии 62%-ной азотной кислоты в молярном соотношении 52 : 1, температуре реакции 80 °С и продолжительности ее под давлением 1 атм 72 ч расщепление азелаиновой кислоты зависит от того, проводится ли эта реакция в присутствии как катализатора пятиокиси ванадия или нет.

Дикарбоновая кислота	Выход продукта вес.%	
	в отсутствие катализатора	2 вес.% катализатора
Азелаиновая	92,0	63,0
Пробковая	3,4	0,1
Пимелиновая	0,6	1,5
Адипиновая	1,0	4,9
Глутаровая	1,0	13,5
Янтарная	2,0	17,0

Из дикарбоновых кислот (или, точнее, их эфиров) органические азотсодержащие вещества можно удалить промывкой щелочами [908].

Вместо олеиновой кислоты в качестве исходного соединения применяются: диоксистеариновая кислота [909] или сульфированная олеиновая кислота [910] в присутствии двуокиси марганца, продукт окисления воздухом олеиновой кислоты в присутствии ацетата кобальта [911], различные воски [912] и жирные кислоты таллового масла, содержащие 15% канифоли [913]. Соединения металлов можно отделить от образующихся кислот осаждением из растворов кислот в *о*-дихлорбензол [914]. При использовании рицинолевой кислоты оптимальными оказались такие условия: концентрация азотной кислоты 65—70%, температура реакции 60—70 °С, в качестве катализатора 1% ванадата аммония [915].

В ряде патентов приводятся несколько иные условия этого процесса. При использовании азотной кислоты 8—15%-ной концентрации окисление идет воздухом под давлением 1—3 кгс/см²; пеларгоновую кислоту и воду непрерывно удаляют из сферы реакции [916]. В другом патенте предлагается проводить окисление без катализатора 18%-ной азотной кислотой и при 135 °С [917].

Остаток после отгонки пеларгоновой кислоты для отделения азелаиновой кислоты от исходных насыщенных кислот предложено противоточно экстрагировать 50%-ным метанолом и петролейным эфиром [918].

Для разделения пеларгоновой и азелаиновой кислот применяли многочисленные экстрагенты. К ним относятся: горячая вода под давлением [919], неполярный растворитель для экстракции пеларгоновой кислоты из неводного слоя после окисления азотной кислотой [920], смесь 60% *н*-бутилацетата и 40% *н*-гептана для экстракции азелаиновой кислоты из водного слоя [921], водный этиленгликоль и углеводород для противоточной экстракции [922], вода и уайт-спириты нафтола при 85 °С [923] и 1,1,2-трихлор-1,2,2-трифторэтан [924].

Вместо того чтобы удалять азотную кислоту отгонкой, ее можно нейтрализовать аммиаком, причем после добавления серной кислоты дикарбоновые кислоты кристаллизуются из невязкого маточного раствора [925]. Можно также после отделения маслянистого слоя от раствора 63%-ной азотной кислоты, содержащего дикарбоновые кислоты, добавить серную кислоту и отогнать азотную кислоту [926]. К остатку добавляют аммиак и воду, после чего пробковая и азелаиновая кислоты кристаллизуются. Содержание их в кристаллическом продукте 4 : 6.

5—01030

В патенте 1968 г. описана реакция четырехокиси азота с олеиновой кислотой с образованием 9(10)-нитро-10(9)-пероксинитратооктандикарбоновой кислоты с последующим превращением в промежуточный нитрокетон, гидролизующийся затем до пеларгоновой и азелаиновой кислот [927].

Азелаиновая кислота получена также окислением 1,9-диметоксинонана 100%-ной азотной кислотой при 25 °С в присутствии ванадиевого катализатора [928]. Диметоксинонан получали через продукт конденсации 1-метоксибутен-3-ина-1 и 1-хлор-5-метоксипентена-2.

3. ОКИСЛЕНИЕ ПЕРМАНГАНАТОМ

Способ окисления рицинолеата калия перманганатом описан в сборнике «Синтезы органических препаратов» [929] и несколько детальнее рассматривается в книге Кесона и Рапопорта [930]. Преимущество этого способа перед окислением азотной кислотой состоит в том, что в продукте реакции очень мало пробковой кислоты. Выход азелаиновой кислоты с т. пл. 104—106 °С по такому методу составляет около 35%.

По данным Армстронга и Хилдитча [931], окисление метилолеата перманганатом калия в растворе ацетона идет с выходом 83%.

4. ОКИСЛЕНИЕ ВОЗДУХОМ

Поскольку воздух — самый дешевый окислитель, долгие годы продолжаются исследования по использованию его для получения азелаиновой кислоты. Однако до сих пор нет ясности в механизме реакции, которая идет с низкими выходами смеси различных продуктов. Для получения смеси азелаиновой и пробковой кислот Лодер и Зальцберг [932] проводили окисление олеиновой кислоты в течение 4 ч в среде уксусной кислоты при 30—40 атм и температуре 118—128 °С. Патрик и Эмерсон [933] изучали процесс окисления: а) воздухом под давлением в присутствии окиси хрома без растворителя и б) кислородом при атмосферном давлении в уксусной кислоте, содержащей смешанные ацетаты марганца, свинца и кобальта. Выход пробковой и азелаиновой кислот не превышал 10—15 вес.%. Реакцию олеиновой кислоты с воздухом проводили в паровой фазе на различных катализаторах [934]. С такими катализаторами, как ванадат титана — двуокись титана на окиси алюминия при 400—500 °С или смесь ванадия, железа и осмия на пемзе, удалось получить азелаиновую кислоту с выходом 22—32% [935, 936].

При окислении олеиновой кислоты в уксусной кислоте, содержащей ацетат кобальта, при 50—100 °С образуется с выходом 10—15% 9,10-диоксистеариновая кислота и с выходом 65% — азелаиновая кислота [937]. При окислении пропилолеата в присутствии как катализатора олеата урана образуется также некоторое количество 9,10-эпоксистеариновой кислоты [938]. Окисление олеиновой кислоты в пропаноле при 86 °С в присутствии нафтената кобальта приводит к образованию 9,10-диоксистеариновой кислоты с выходом 19% и азелаиновой кислоты с 46%-ным выходом [939]. Морган и Уолкер [911] описывают двухстадийный процесс, первая стадия которого заключается в окислении олеиновой кислоты воздухом в уксусной кислоте в присутствии как активатора ацетальдегида и как катализатора ацетата кобальта, вторая же стадия представляет собой окисление азотной кислотой; по данным авторов выход азелаиновой и пробковой кислот достигает 92%.

Описаны другие продукты окисления [940, 941]. При аутоокислении метилолеата образуется ряд изомерных гидроперекисей, причем по выходам они располагаются в следующий ряд: 10- > 11- > 8- > 9-гидроперокси-

олеат [942]. Аутоокисление метилолеата ускоряется под действием гамма-излучения, которое, однако, не влияет на ход его протекания: выход гидроперекисей снижается в таком порядке: 10- > 11- > 9- > 8-гидроперекись [941].

5. ЩЕЛОЧНОЕ ПЛАВЛЕНИЕ

Азелаиновую кислоту получают по аналогии с себациновой кислотой щелочным расщеплением различных производных олеиновой кислоты. В качестве их применяют 9,10-диокси- и 9, 10,12-триоксистеариновые кислоты (последняя дает смесь азелаиновой и себациновой кислот) [943, 944], 9(10)-хлор-10(9)-оксистеариновую кислоту [945], 9(10)-циано-10(9)-оксистеариновую кислоту [946], 9,10-эпоксистеариновую кислоту (с низким выходом) [947], циклооктен-1-карбоновую или циклооктен-4-карбоновую кислоту [948] и хлорпеларгоновую кислоту [949]. Жирные кислоты таллового масла, обработанные водной каустической содой в присутствии солей V группы, также могут быть использованы в качестве исходных веществ в таком процессе [913].

6. ОКИСЛЕНИЕ БИХРОМАТОМ

Соединения шестивалентного хрома принадлежат к весьма эффективным окислителям двойной связи олеиновой кислоты, недостатком их является довольно высокая цена. Известно много попыток удешевления этого процесса. К ним относятся использование восстановленного хрома в виде $Cr(OH)SO_4$ в качестве дубильного вещества [950, 951] и электролитическая регенерация восстановленного хрома [952, 953].

До разработки процесса озонолиза этот процесс имел практическое значение [953]. Пеларгоновую кислоту удаляли из продукта реакции отгонкой в вакууме, а азелаиновую кислоту выделяли из остатка перекристаллизацией из горячей воды [952, 953].

В процессе могут применяться и другие производные олеиновой кислоты, например 9,10-диоксистеариновая кислота [955—957], гидроксилированный олеилоацетат или метилолеат [958], стеароловая кислота [959] и олеилонитрил [960—962]. Использовались также жирные кислоты частично гидрированных соевого масла или рыбьего жира [963].

Описаны пути использования продуктов расщепления, которые получали при окислении бихроматом [961, 962].

7. ДРУГИЕ СПОСОБЫ СИНТЕЗА

Азелаиновую кислоту получали из теломеров хлорбромметана и этилена [964]. Интересным способом синтеза симметричной 5-кетоазелаиновой кислоты является кислотный гидролиз продукта димеризации кетена на основе 4-карбометоксибутирилхлорида и триметиламина [43]. Коршак с сотр. [965] получил азелаиновую кислоту конденсацией акрилонитрила с циклогексаном, омылением и окислением продукта конденсации до 4-оксононандикарбоновой кислоты с последующим восстановлением последней.

2-Формилциклооктанон [966] и метилолеат [967] окисляли также перекисью водорода.

Кармишель [855] осуществил электролиз смеси монокалиевой соли этилового эфира пробковой кислоты и монокалиевой соли этилового эфира малоновой кислоты.

8. ВЫДЕЛЕНИЕ И ОЧИСТКА

Кроме методов разделения азелаиновой и пробковой кислот, о которых шла речь в разд. VIII, описан ряд других способов выделения азелаиновой кислоты. При частичной нейтрализации смеси натриевых солей азелаиновой

и себациновой кислот вначале выпадает себациновая кислота, тогда как азелат натрия остается в растворе [968].

С помощью водной муравьиной кислоты или диметилформамида можно отделить азелаиновую кислоту от стеаратов или осадить брассиловую кислоту из раствора азелаиновой и брассиловой кислот [969]. Из раствора смеси пробковой (46%) и азелаиновой (54%) кислот в 89%-ной уксусной кислоте выпадает пробковая кислота 93%-ной чистоты, из остатка азелаиновую кислоту извлекают экстракцией бензолом [970]. Путем фракционной кристаллизации из 86%-ного *о*-дихлорбензола смесь разделяют на несколько фракций, после перекристаллизации которых из воды выделяют весьма чистые дикарбоновые кислоты [971, 972]. Различные гомологи дикарбоновых кислот можно разделить хроматографически на колонке, заполненной кремневой кислотой (смоченной буферным раствором воды), с последующим элюированием их смесью хлороформа и бутанола, которую все время обогащают более полярным бутанолом [973]. При перекристаллизации из 17,5%-ной азотной кислоты первой выпадает пробковая кислота [974].

Грязную азелаиновую или себациновую кислоту можно очистить перекристаллизацией из водного раствора, предварительно экстрагируя его при 98 °С небольшим количеством *симм*-тетрахлорэтана для удаления менее полярных, чем дикарбоновые кислоты, примесей [975].

Метиловые эфиры азелаиновой и себациновой кислот [976], пропиловые или бутиловые эфиры смеси кислот, образующихся при окислении азотной кислотой олеиновой кислоты [977], а также метиловые эфиры продуктов озонолиза [893] хорошо разделяются фракционной перегонкой.

Г. Физические свойства

По структуре азелаиновая кислота похожа на другие дикарбоновые кислоты с нечетным числом атомов углерода в цепи и подобно им является диморфной. β-Форма (пространственная группа $C2/c$) образуется в виде пластин при кристаллизации из ацетона при комнатной температуре; α-форма (пространственная группа $P2_1/c$) получается в виде цилиндрических

Таблица 1.12

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЗЕЛАИНОВОЙ КИСЛОТЫ

Свойство	Показатели свойств
Молекулярный вес	188,22
Температура плавления [38], °С	107—108
Дифференциальный термический анализ, эндотермы [23], °С	95, 310, 340
Температура кипения [770], °С/мм рт. ст.	286,5/100, 265/50, 237/15
Плотность [979], г/см³	1,235 (α) 1,245 (β)
Показатель преломления [65]	$N_x = 1,466$, $N_y = 1,495$, $N_z = 1,582$
Теплота сгорания [38], кал/г	6066,7
Дипольный момент при 25 °С [771]	2,33
Растворимость, г/100 мл водиого раствора [980б]	
при 15 °С	0,212
при 22 °С	0,214
при 44,5 °С	0,817
при 55 °С	1,648
Константы ионизации в воде при 18 °С [68, 772]	
K_1	$2,88 \cdot 10^{-5}$
K_2	$3,86 \cdot 10^{-6}$

игл при кристаллизации из расплава [978, 989]. В α-форме одна из карбоксильных групп отклоняется на 15° от плоскости атомов углерода, тогда как другая находится по другую от нее сторону под углом 50°, в β-форме карбоксильные группы располагаются по разные стороны от плоскости углеродного скелета под углом к ней 25° [979]. Обе формы могут кристаллизоваться вместе из одного и того же растворителя. Повышение температуры благоприятствует переходу α-формы в β-форму [980а]. Сняты ИК-спектры кристаллической [250] азелаиновой кислоты и ее расплава [932].

Азелаиновая кислота намного лучше растворима в воде, чем себациновая кислота, и растворяется даже лучше пробковой кислоты (табл. 1.12). По данным Лямуро [861], растворимость в воде (на 100 мл водного раствора): 0,10 при 0 °С; 0,24 при 20 °С; 0,82 при 50 °С и 2,2 при 65 °С. Молярная растворимость в воде с добавками различных количеств этанола при 25 °С по данным [68]: 0%, $1{,}12\cdot10^{-2}$ *М*; 20%, $4{,}10\cdot10^{-2}$ *М*; 40%, $32{,}1\cdot10^{-2}$ *М*; 60%, $71{,}6\cdot10^{-2}$ *М*; 80%, $100{,}3\cdot10^{-2}$ *М*; 90%, $98{,}8\cdot10^{-2}$ *М*; 100%, $91{,}9\cdot10^{-2}$ *М*. Растворимость в эфире при 11 и 15 °С составляет 1,88 и 2,68 г на 100 г соответственно [858]; в бензоле 9,2 мг на 100 г при 25 °С [62]. Коэффициент распределения ($k = C_в/C_{орг}$) между водой и некоторыми органическими растворителями при 26 °С равен [774]: гексан, $\geqslant$10; хлороформ, 4,6; эфир, 0,14; этилацетат и бутанол, $\leqslant$0,1.

Д. Аналитические данные

Установлены зависимости между составом и точкой плавления бинарных смесей азелаиновой кислоты и пробковой, себациновой и ундекандикарбоновой кислот [791]. Для характеристики смесей кислот в полиэфирах использовали данные, полученные при исследовании инфракрасных, ультрафиолетовых спектров диэтилазелата, и константы при его разгонке [981]. Имеются данные по газожидкостной хроматографии диметилазелата [264, 780]. Для анализа применяли также тонкослойную хроматографию [377], хроматографию на бумаге [788, 789] и на колонках [779, 982]. Приводятся также данные по масс-спектрам диметилового эфира азелаиновой кислоты [983].

Е. Токсичность

Азелат натрия оказывает слабовыраженное нефропатическое действие при подкожном введении кроликам [863]. Азелаиновая кислота — малотоксичное вещество при введении ее в больших, но однократных дозах кроликам. При ежедневном скармливании крысам в течение длительного промежутка времени кислота выводится из организма с мочой [984]. При скармливании собакам азелаиновой кислоты в дозе 45 г (в содовом растворе) с мочой выводилось до 60% введенной дозы; в кале азелаиновой кислоты обнаружено не было [985]. После введения азелаиновой кислоты человеку в дозе 54—57 г в моче обнаружили 64—70% введенной дозы [867].

2-Этилгексильный, циклогексильный и метилизобутилкарбинольный эфиры азелаиновой кислоты оказались практически нетоксичными при внутрибрюшинном введении животным [986]. У крыс, которым в течение 2 лет скармливали ди-*н*-гексилазелат в количестве 15% от рациона, отмечалось отставание в росте и увеличение веса почек, указанные проявления отсутствовали при добавлении эфира в количестве 0,5%; у собак никаких изменений обнаружено не было [987].

Ж. Применение для производства полимеров

В книге Коршака и Виноградовой [74] обобщены данные по полиэфирам на основе азелаиновой кислоты, а в книге Коршака и Фрунзе [75] собраны аналогичные данные по полиамидам. Имеются кристаллографические исследования полиалкиленазелатов [391]. В обзоре [988] рассмотрены области применения азелаиновой кислоты, в том числе и в полимерах. Указывается, что во многих случаях найлон-6,9 эквивалентен найлону-6,10 [989]. Собрана подробная библиография по полимерам азелаиновой кислоты и другим ее производным [990]. Полиазеламиды *транс*-1,4-циклогександи-(метиламина) плавятся значительно выше, чем полиамиды на основе *цис*-изомера, и даже несколько выше, чем полиамиды *п*-ксилилендиамина [869].

Значительно больший интерес, чем азелаиновая кислота, вызывает нонаметилендиамин, получаемый из ее динитрила. Этот диамин применяется в синтезе полинонаметиленмочевины, которая в Японии производится в полупромышленном масштабе под маркой «Урилон» [991, 992]. Синтез такой полимочевины описан в работе [993].

X. СЕБАЦИНОВАЯ КИСЛОТА

А. Введение

Себациновая (от лат. *sebaceus*, сделанная из животного жира) кислота в разные времена называлась по-разному: Fettsäure, Brenzölsäure, пиролевая и ипоминовая кислота. Впервые она была получена в 1802 г. Тенаром при сухой перегонке свиного жира. Берцелиус считал, что она идентична бензойной кислоте, правильная формула ее была установлена Дюма и Пелиго с помощью элементного анализа. Редтенбахер в 1840 г. показал, что получать эту кислоту можно, исходя из других жиров, содержащих олеиновую кислоту, и, в частности, из оливкового масла и бычьего сала. Буа в 1851 г. получил себациновую кислоту перегонкой рицинолевой кислоты или касторового масла в присутствии каустической соды, что по существу применяется в промышленном производстве этой кислоты и в настоящее время. Майер (1852 г.) и Арппе (1865 г.) показали, что ее можно также получать окислением ялапиновой кислоты или спермацета азотной кислотой. Браун и Уолкер описали в 1891 г. синтез этой кислоты с выходом 20% электролизом моноэтиладипата. Готье в 1909 г. синтезировал ее действием двуокиси углерода на смесь веществ, получающихся при взаимодействии магния с 1,4-дибромбутаном. Синтезировали ее озонолизом ундециленовой кислоты (Нордуин, 1919 г.) и действием ундециленовой кислоты на аддукт ее с четырехокисью азота (Егоров, 1912 г.). В 1951 г. был опубликован обзор, посвященный методам синтеза, производства и применения себациновой кислоты [994].

Имеются сведения только по объемам производства дибутилового и диоктилового эфиров себациновой кислоты, которые в 1968 г. составляли 2260 и 2310 т [437]. Себациновая кислота является исходным веществом для синтеза полиамида-6,10, а ее эфиры находят применение в качестве низкотемпературных пластификаторов поливинилхлорида и смазочных веществ. По данным на 1967 г., себациновую кислоту в США производили на заводах фирм Rohm and Haas Company и Harchem Division, Pennwalt Corporation.

Б. Химические свойства

По термической стойкости себациновая кислота превосходит все свои низшие гомологи, энергичное декарбоксилирование ее начинается только при 360 °С [22]. В результате медленной сухой перегонки ее при 340 °С

образуется главным образом пеларгоновая кислота вместе с небольшими количествами других продуктов разложения, в числе которых находятся нониленовая кислота и циклононанон [995]. В присутствии этиленгликоля кислота разлагается на 0,02% после 9 ч нагревания при 280 °С [74]. При термическом разложении ее солей с выходом около 1% образуется циклический кетон [872, 873].

При нагревании себациновой кислоты с уксусным ангидридом образуется полиангидрид с концевыми ацетильными группами [996]. В условиях молекулярной перегонки из такого ангидрида получается циклический димерный ангидрид и остаток высокого молекулярного веса, характеризующийся способностью к холодной вытяжке.

Некоторые реакции себациновой кислоты и ее производных описаны в «Синтезах органических препаратов» *, в их числе образование моноэтилсебацината с выходом 60—65% при кипячении смеси диэфира и дикарбоновой кислоты в присутствии соляной кислоты [997], получение себацонитрила и ω-цианопеларгоновой кислоты с выходами 50 и 30% соответственно в результате нагревания кислоты с мочевиной [998], образование себацеина с выходом 65% при обработке диметилового эфира натрием [999] и электролиз монометилсебацината с образованием диметилового эфира октадекандикарбоновой кислоты с выходом около 70% [1000]. Монометиловый эфир себациновой кислоты можно получить этерификацией кислоты с выходом 72% при использовании ионообменной смолы в качестве катализатора [1001]. Электролиз монометилового эфира себациновой кислоты можно вести в условиях, когда вместо диэфира дикарбоновой кислоты с C_{18} образуется с выходом 75% каприновая (декановая) кислота [1002].

Себациновая кислота окисляется кипящей азотной кислотой [1003], окисью шестивалентного хрома [27] и кислородом при 130—170 °С, причем наряду с окислением идет и декарбоксилирование [1004].

Изучены термическая стойкость [1005] и физико-химические свойства [1006] ряда эфиров себациновой кислоты.

В. Синтез

1. ЩЕЛОЧНОЕ РАСЩЕПЛЕНИЕ РИЦИНОЛЕВОЙ КИСЛОТЫ

В касторовом масле на долю рицинолевой (12-окси-9-октадеценовой) кислоты приходится 90% всего количества содержащихся в нем жирных кислот; расщеплением этой кислоты можно получить самые разнообразные продукты, причем природа образующихся продуктов расщепления зависит от условий реакции. В результате пиролиза метилрицинолеата при 250 °С в кварцевой посуде образуется метилундециленат с выходом около 70% и гептаналь [1007]. При обработке рицинолевой кислоты избытком каустической соды при 190—205 °С получаются 10-оксидекановая кислота и октанон-2, если же температуру реакции повысить до 250 °С и выше, то основными продуктами являются себациновая кислота и октанол-2 [1008, 1009]. С выходом до 87% себациновая кислота образуется при проведении реакции в автоклаве под давлением 84—105 атм, когда вся вода остается в сфере реакции [1010]. Если же реакцию вести при 190 °С в восстановительной среде, например в стерически незатрудненных первичных или вторичных спиртах, то получается более чем с 80%-ным выходом оксикислота [1011—1013].

* Хлорангидрид себациновой кислоты получен при взаимодействии кислоты с хлористым тионилом (как при комнатной температуре, так и при температуре кипения) с выходом 50% после перегонки. Т. кип. 136 °С/2 мм рт. ст. [1375]; т. кип. 124 °С/0,5 мм рт. ст. [1377].— *Прим. перев.*

Наиболее вероятно, что при синтезе себациновой кислоты таким способом идут следующие реакции [1011, 1014, 1015]: дегидрирование рицинолевой кислоты

$$RCH(OH)CH_2CH{=}CHR' \xrightarrow{OH^-} RC(O)CH_2CH{=}CHR' + H_2$$

и главным образом

$$RCH(OH)CH_2CH{=}CHR' + OCHCH_2R' \xrightarrow{OH^-} RC(O)CH_2CH{=}CHR' + HOCH_2CH_2R';$$

перемещение двойной связи

$$RCH(OH)CH_2CH{=}CHR' \xrightarrow{OH^-} RCH(OH)CH{=}CHCH_2R'$$

и главным образом

$$RC(O)CH_2CH{=}CHR' \xrightarrow{OH^-} RC(O)CH{=}CHCH_2R';$$

ретроальдольная конденсация

$$RC(O)CH{=}CHCH_2R' \xrightarrow{H_2O,\ OH^-} RC(O)CH_3 + OCHCH_2R';$$

обратимое равновесие кетон — спирт

$$RC(O)CH_3 + HOCH_2CH_2R' \overset{OH^-}{\rightleftarrows} RCH(OH)CH_3 + OCHCH_2R';$$

необратимое окисление

$$R'CH_2CHO \xrightarrow{H_2O,\ OH^-} R'CH_2COOH + H_2,$$

где

$$R = CH_3(CH_2)_5, \quad R' = (CH_2)_7COOH.$$

Так как при температурах до 200 °С с высоким выходом образуется оксикислота, а при более высоких температурах получаются с высоким выходом октанол-2 и себациновая кислота, рицинолевая кислота должна дегидрироваться исключительно под действием альдегидокислоты. Было показано, что октанон-2 и 10-оксидекановая кислота реагируют по двум последним реакциям [1014].

В качестве исходных веществ можно использовать рицинолевую кислоту, касторовое масло [1010], алкилрицинолеаты, амид рицинолевой кислоты [1008, 1009] или рицинолевый спирт [1016].

Запатентованы различные варианты процесса. Описаны непрерывный и периодический варианты процесса под давлением; во избежание чрезмерного повышения давления рекомендуют удалять водород, сохраняя постоянным количество воды [1010]. Для уменьшения вспенивания, обусловленного выделением водорода в присутствии натриевых мыл, процесс ведут при медленном добавлении исходного вещества или в присутствии высококипящих углеводородов [1008, 1009]. При проведении реакции в среде светлого минерального масла, имеющего температуру кипения порядка 300—400 °С, отпадает необходимость в использовании автоклавов и становится необязательным возврат воды в сферу реакции для уменьшения вязкости реакционной среды [1017]. В качестве реакционной среды применяли смесь крезолов [1018]. Обогрев можно вести с помощью перегретого до 325 °С водяного пара [1019]. Вместо гидроокиси натрия или калия используется известь [1020]. Для выделения себациновой кислоты образующиеся в реакции соли ее обрабатывают кислотой, описано также электролитическое превращение солей в кислоту [1021]. Добавки нитрата натрия в реакцию увеличивают выход себациновой кислоты и октанола-2 [1022].

Непрерывный процесс можно проводить очень быстро при нормальном давлении в простой аппаратуре с использованием 25—30%-ного избытка щелочи вместо обычного 60—100%-ного избытка [1023, 1024].

Предложены различные катализаторы процесса, в их числе соли кальция [1008, 1009], кадмиевые мыла [1025, 1026], соли бария [1027], окись и соли свинца [1028], соли свинца в присутствии соединений бария [1029], металлический никель также в присутствии солей бария [1030], окись цинка [1031]. При применении солей бария выпадает себацинат бария, который отделяют фильтрацией, благодаря чему отпадает необходимость нейтрализации избытка каустической соды в щелочной бане [1027].

Описано получение себациновой кислоты на пилотной установке в железном реакторе с медным покрытием емкостью 118 л [1032], а также синтез дибутил- и диоктилсебацинатов на пилотной установке [1033].

Разработаны способы выделения различных кислот, также образующихся при щелочном расщеплении касторового масла [1034, 1035].

Примеси жирных кислот отделяют от себациновой кислоты с помощью частичной нейтрализации неочищенной кислоты [1036]. Бесцветную себациновую кислоту можно получить обработкой ее активированным углем [1037].

2. ЭЛЕКТРОЛИЗ

Эфиры себациновой кислоты получаются с выходом около 75% при электролизе полуэфиров адипиновой кислоты в метаноле, содержащем метилат натрия, при 64 °C [1038] или в метаноле, содержащем формиат калия [1039]:

$$2ROOC(CH_2)_4COO^- \xrightarrow{-2e} ROOC(CH_2)_8COOR + 2CO_2.$$

Вместо полуэфиров можно применять моноамид адипиновой кислоты [1040]. Потери платины снижаются при применении электродов из титана или тантала с платиновым покрытием; графитовые аноды более практичны, хотя при их использовании выход себациновой кислоты в расчете на исходное вещество несколько ниже [1041]. Изучены механизм и кинетика электролиза [1042]. Показано, что при проведении электролиза в две стадии удается достигнуть более высокой конверсии (96,5%), а выход эфиров себациновой кислоты составляет 80—85%, эффективность по току 60—65% [1043], при этом на второй стадии используется ртутный катод, с которого непрерывно удаляют образующуюся амальгаму натрия. Путем экстракции раствора электролита изооктаном выделяют диметилсебацинат, содержащий в небольшом количестве эфир адипиновой кислоты [1045].

Другой путь синтеза предполагает гидролиз 1,1,1,5-тетрахлорпентана до 5-хлорпентановой кислоты, электролиз ее, переход от дигалогенида к динитрилу и, наконец, гидролиз последнего с образованием себациновой кислоты [1046].

3. КАРБОКСИЛИРОВАНИЕ ДИНАТРИЙОКТАДИЕНА

Протекающая в определенных условиях аддитивная димеризация бутадиена под действием натрия дает смесь изомеров динатрийоктадиена [1047]

$$CH_2{=}CHCH{=}CH_2 + Na \longrightarrow Na^+[\bar{C}H_2CH{=}CHCH_2\cdot]$$

$$6[\bar{C}H_2CH{=}CHCH_2\cdot] \longrightarrow \left\{\begin{array}{c} \bar{C}H_2CH{=}CHCH_2CH_2CH{=}CH\bar{C}H_2 \\ \updownarrow \\ CH_2{=}CH\bar{C}HCH_2CH_2CH{=}CH\bar{C}H_2 \\ \updownarrow \\ CH_2{=}CH\underline{C}HCH_2CH_2\underline{C}HCH{=}CH_2 \end{array}\right.$$

В результате карбоксилирования такой смеси с последующим гидрированием получают себациновую, 2-этилпробковую и 2,5-диэтиладипиновую

кислоты в соотношении 3,5 : 5 : 1, которое меняется в определенных пределах от опыта к опыту. Реакцию димеризации проводят, используя мелко раздробленный натрий на носителе (например, о-терфениле), в растворе активного эфира (например, диэтилового эфира этиленгликоля) при —40 ÷ ÷ —50 °C. Выход себациновой кислоты после фракционной перекристаллизации из горячего толуола составляет 35%. В остатке получается смесь изомеров, названная автором метода «изосебациновой» кислотой, которая содержит 72—80% 2-этилпробковой, 12—18% диэтиладипиновой и 5—10% себациновой кислот. Производство изосебациновой кислоты не вышло за рамки масштабов пилотных установок. В многочисленных патентах описаны различные варианты процесса получения этой кислоты в лабораторных масштабах [1048—1072].

4. ДРУГИЕ СПОСОБЫ СИНТЕЗА

Себациновую кислоту получают с выходом 93% озонолизом ундециленовой кислоты с последующим окислением продуктов озонолиза окисью серебра в щелочной среде [1073]. С выходом 60% диэтилсебацинат синтезируют озонолизом этилундецилената в этаноле и последующим термическим разложением продуктов озонолиза в этаноле при 150 °C [1074]. Озонированием додекадиена-1,11 получали себациновый диальдегид, который подвергали окислению перекисью водорода в щелочной среде или, что более предпочтительно, кислородом в присутствии перманганата [1075].

Себациновую кислоту синтезируют окислением циклодекана [1076] либо циклодеканола [836] азотной кислотой, а также реакцией ундециленовой кислоты четырехокисью азота с последующей обработкой водой, перманганатом или оловом и соляной кислотой [1077]. Себациновая кислота образуется также при окислении хромовой кислотой циклодеканона, получающегося из 1,9-нонандикарбоновой кислоты [1078].

Дешевым сырьем для синтеза себациновой кислоты служит нафталин, однако способ получения себациновой кислоты из него является многостадийным. Он включает гидрирование нафталина до декагидронафталина; самоокисление до *транс*-9-гидроперекиси; разложение *транс*-9-гидропероксидекагидронафталина или его бензоатного эфира кислотой до 6-оксициклодеканона [1079—1084]; дегидратацию до циклодецен-5-она с последующим окислительным озонолизом и, наконец, восстановление образующейся 5-кето-1,10-декандикарбоновой кислоты [1085—1087]. Циклодецен-5-он можно также гидрировать до циклодеканона [1088].

Себациновая кислота образуется с выходом 24% в результате реакции сульфата двухвалентного железа с перекисями, получающимися фотоинициированным жидкофазным окислением циклопентанола [1089]. Термическое разложение надкислоты моноэтиладипината дает себациновую кислоту в виде ее диэтилового эфира с выходом 40% [1090].

4,7-Диоксо-1,10-декандикарбоновая кислота (дилевулиновая кислота) получается из фурфурола и левулиновой кислоты. Себациновую кислоту из нее синтезируют гидрированием на никеле Ренея [1091], электролитическим восстановлением [826] или восстановлением амальгамой цинка в присутствии соляной кислоты [1092]. Для получения себациновой кислоты можно исходить также из фурана и акролеина, конденсация которых дает 2,5-фурандипропионовый альдегид [1093], из 5-метоксипентина-1, образующегося из тетрагидрофурилхлорида в результате реакции его с натрием с последующим метилированием, бромированием и дегидробромированием [1094]; можно применять также продукт конденсации 1,3-циклогексадиона (дигидрорезорцина) и γ-бромкротоновой кислоты [1095] или 1,8-дицианооктадиен-2,6 — продукт восстановительной димеризации 5-хлорпентен-3-нитрила железным порошком [1096].

Г. Физические свойства

Моноклинные пластинчатые кристаллы себациновой кислоты получаются лучше всего при перекристаллизации из теплого раствора в концентрированной азотной кислоте или из амилацетата. Пространственная группа ее C_{2h}^5 ($P2_1/a$), причем в элементарной ячейке содержатся две молекулы [862, 1097]. Карбоксильные группы наклонены под углом 3° к плоскости центральных атомов углерода. Центральная углерод-углеродная связь в центре симметрии имеет нормальную длину 1,54 Å, все другие связи попеременно то длиннее, то короче нормальной. В общем, по кристаллографическим характеристикам себациновая кислота похожа на адипиновую кислоту. Хотя пока не обнаружено второй кристаллической формы себациновой кислоты и соответственно температурного перехода между двумя формами, можно ожидать, что подобно тому, как это имеет место у адипиновой кислоты, такой переход существует при очень низких температурах.

ИК-спектры поглощения себациновой кислоты при различных температурах вплоть до 124 °С практически полностью идентичны, и вся картина поглощения, характеризующая высшие гомологи, становится устойчивой в отличие от тех изменений, которые имеют место у низших гомологов [368]. Сняты спектры комбинационного рассеяния [765] и инфракрасные спектры поглощения [250, 423].

Себациновая кислота очень плохо растворима в воде, практически нерастворима в бензоле, но хорошо растворяется в спирте и эфире. Имеются количественные данные по растворимости в бензоле и 0,0019 *М* соляной кислоте при 35—65 °С [767]. Растворимость себациновой кислоты в ацетоне и этилацетате при 20 °С равна соответственно 3,25 и 0,97 г на 100 мл рас-

Таблица 1.13

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЕБАЦИНОВОЙ КИСЛОТЫ

Свойство	Показатели свойств
Молекулярный вес	202,24
Температура плавления [368], °С	134,0—134,4
Дифференциальный термический анализ, эндотермы, °С	120 [769], 155 [175]
Дифференциальный термический анализ, экзотермы [769], °С	270, 320, 415, 440
Температура кипения [770], °С/мм рт. ст.	294,5/100, 273/50, 243,5/15
Давление паров, lg *p* (мм рт. ст.) [368]	18,911—8395/*T*
Теплота возгонки [368], ккал/моль	38,4
Плотность [1097], г/см³	1,231
Показатель преломления [65]	$N_x = 1,470$, $N_y = 1,507$, $N_z = 1,589$
Теплота сгорания [38], кал/г	6415,2
Дипольный момент при 25 °С [771]	2,38
Теплота растворения в бензоле при 35—55 °С [767], кал/моль	21 000
Растворимость, г/100 мл водного раствора [861]	
при 0 °С	0,004
при 20 °С	0,10
при 35 °С	0,16
при 50 °С	0,22
при 65 °С	0,42
Константы ионизации в воде при 25 °С [68]	
K_1	$3,1 \cdot 10^{-5}$
K_2	$3,6 \cdot 10^{-6}$

твора [64]. Коэффициенты распределения ($k = C_в/C_{орг}$) между водой и некоторыми органическими растворителями при 26 °С равны [774]: гексан, 6,5; четыреххлористый углерод, 4,5; бензол, 3,6; бутилацетат, 0,11; этилацетат, метилэтилкетон, *н*-бутанол, $\leqslant$0,1 [774].

В табл. 1.13 приведены физические свойства себациновой кислоты, в работе [1098] сообщаются физические свойства ряда диалкилсебацинатов.

Д. Аналитические данные

Найдены зависимости между составом и температурой плавления бинарных смесей себациновой кислоты с пробковой и додекандикарбоновыми кислотами [791]. Описан метод отделения себациновой кислоты от других дикарбоновых кислот с помощью газожидкостной хроматографии [427, 779], разработаны методики анализа себациновой кислоты хроматографией на бумаге [193, 194, 788, 789], тонкослойной [119, 265, 377, 783, 785] и газожидкостной хроматографиями [264].

Е. Токсичность

Себациновую кислоту можно отнести к разряду нетоксичных веществ; с мочой у человека выводится 30—46% себациновой кислоты в расчете на принятую дозу, у собак тот же показатель составляет 30% [1100]. Аналогичные характеристики были получены при исследовании на крысах и кроликах [984]. При приеме внутрь LD_{50} этилсебацината для крыс и морских свинок составляет 14 470 и 7280 мг/кг соответственно [1101].

Ж. Применение для производства полимеров

Поликонденсацией себациновой кислоты и гексаметилендиамина получают полиамид, известный под названием найлон-6,10:

$$x\mathrm{HOOC(CH_2)_8COOH} + x\mathrm{H_2N(CH_2)_6NH_2} \longrightarrow$$
$$\longrightarrow \mathrm{HO-[C(O)(CH_2)_8C(O)NH(CH_2)_6NH-]_x-H} + (2x-1)\mathrm{H_2O}.$$

Поскольку влагопоглощение найлона-6,10 меньше, чем найлона-6 или найлона-6,6, он обладает более высокой стабильностью размеров и лучшими электрическими характеристиками по сравнению с указанными полиамидами. Этим обусловлен интерес к такому полиамиду для производства пластмасс. Так как себациновая кислота — весьма дорогой продукт, то чаще она применяется в синтезе сополиамидов, нежели гомополиамидов.

Проведены кристаллографические исследования полиалкиленсебацинатов [391]. При разработке во время второй мировой войны полиэфирных каучуков было показано, что полисебацинаты по гидролитической устойчивости превосходят полисукцинаты [393].

XI. ДОДЕКАНДИКАРБОНОВАЯ КИСЛОТА

А. Введение

Впервые додекандикарбоновая кислота была синтезирована в 1890 г. Нордлингером путем присоединения бромистоводородной кислоты к метил-10-ундеценоату с последующим взаимодействием образующегося продукта с цианистым калием и, наконец, гидролизом эфиронитрила. Хотя Нордлин-

гер не знал об образовании изомерных бромсодержащих соединений, по-видимому, им был выделен нужный изомер. Уолкер и Лимсден, а также Компа в 1901 г. подтвердили данные Нордлингера и независимо друг от друга осуществили электролиз моноэтилпимелата до диэфира. В 1909 г. фон Браун сообщил о новом способе синтеза додекандикарбоновой кислоты из 1,10-дииоддодекана и цианистого калия.

Эфир додекандикарбоновой кислоты содержится в моче жеребых кобыл Обнаружено также, что кислота образуется при окислении некоторых природных веществ и, в частности, при окислении перманганатом щелочного металла гиднокарповой кислоты (Барроуклиф и Пауер, 1907 г.) или при окислении сабиновой кислоты окисью хрома (Буго, 1910 г.).

Промышленное производство додекандикарбоновой кислоты началось только в последние годы в связи с разработкой на ее основе нового текстильного волокна киана (1968 г.) и нового полиамида найлона-6,12 (1970 г.).

Б. Химические свойства

При кипячении додекандикарбоновой кислоты в уксусном ангидриде получается ее полиангидрид [24]. При нагревании такого полиангидрида в условиях молекулярной перегонки при 110 °C образуется циклический димер, устойчивый при нагревании до температуры плавления 76—78 °C.

При постепенном нагревании ториевой соли кислоты до 500 °C с низким выходом получается циклоундеканон [1078].

Мареш и Рочек [27] установили, что константа окисления додекандикарбоновой кислоты хромовой кислотой при 50 °C в среде уксусной и серной кислот равна $22 \cdot 10^{-3}$ л·моль$^{-1}$·с$^{-1}$.

Диэфир, хлорангидрид и нитрил додекандикарбоновой кислоты получают обычными способами. Полуэфир, монометиловый эфир додекандикарбоновой кислоты лучше всего синтезировать частичным омылением диэфира в присутствии гидроокиси бария [1102, 1103]. Взаимодействием такого полуэфира с хлористым тионилом получают его хлорангидрид [1104]. Описана ацилоиновая конденсация диметилового эфира додекандикарбоновой кислоты [33, 34].

В. Синтез

Наиболее доступными исходными веществами для синтеза додекандикарбоновой кислоты являются циклододекатриен и циклододекан, промышленное производство которых началось в 1968 г. Циклододекатриен образуется при тримеризации бутадиена [1105]. Реакция идет на катализаторах Циглера или комплексах никеля, причем при использовании в качестве катализатора полиалкилтитаната в сочетании с диалкилалюминием тримеризации подвергают не только чистый бутадиен, но и фракцию C_4 [1106].

1. ОКИСЛЕНИЕ ЦИКЛОДОДЕКАНОЛА И ЦИКЛОДОДЕКАНОНА

Процесс получения додекандикарбоновой кислоты, как и синтез адипиновой кислоты, идет через промежуточную стадию, которой является окисление циклододекана воздухом в присутствии соединения бора, приводящее к образованию циклододеканола [1107—1115]. При этом в небольших количествах образуются также циклододеканон (8—10%) и различные циклододекандиолы [1116]. В отсутствие соединений бора при окислении воздухом получают смесь циклододеканола и циклододеканона. Эффективным катализатором процесса является нафтенат кобальта, причем реакцию

проводят при 120—125 °С. В таких условиях получают смесь кетона и спирта в соотношении 2,5 : 1 [1117]. При проведении окисления до низких степеней превращения при 135 °С в отсутствие катализатора окислительно-восстановительного типа и при химическом восстановлении промежуточно образующейся гидроперекиси соотношение спирт : кетон становится равным 15 : 1 [836].

Возможно получение циклододеканола эпоксидированием циклододекатриена с последующим гидрированием моноэпоксида [1107, 1118—1120]. Циклододеканол образуется также через промежуточную стадию сульфирования циклододецена [1121].

При использовании в качестве окислителя азотной кислоты для синтеза дикарбоновой кислоты лучше применять циклододеканол [1122], кетон же является исходным веществом для получения додекалактама через оксим [1123]. При окислении циклододеканона 54%-ной азотной кислотой при 65—70 °С был выделен 2,2-динитроциклододеканон [1122].

Додекандикарбоновая кислота получается с выходом 90% при окислении циклододеканола 60%-ной азотной кислотой в присутствии метаванадата аммония [1107, 1123]. При использовании медlivanадиевого катализатора додекандикарбоновая кислота образуется с выходом 92% при окислении смеси спирта и кетона [1124]. Полученный продукт содержит 97,1—98,6% кислоты C_{12}, 0,9—2,5% кислоты C_{11} и 0,1—0,3% дикарбоновой кислоты с 10 атомами С, а также 0,1—0,3% неизвестного вещества [1125]. Окисление можно проводить в две стадии, причем в первом реакторе температуру поддерживают на уровне 98 °С, а заканчивают реакцию во втором реакторе при 104 °С [1126].

Описана пилотная установка непрерывного действия, в котором окисление проводят 60%-ной азотной кислотой при 60 °С [592].

Циклододецен, образующийся при частичном гидрировании циклододекатриена, можно также использовать для получения додекандикарбоновой кислоты путем окисления его азотной кислотой. Окисление проводят в среде уксусной кислоты 70%-ной азотной кислотой [1119] или 50%-ной азотной кислотой в присутствии как катализатора смеси ванадия с осмием [1127].

Из 9,10-диоксидодекадиена-1,5 додекандикарбоновую кислоту получают гидрированием с последующим окислением образующегося продукта перманганатом в щелочной среде [1128].

Прямое окисление циклододекана до додекандикарбоновой кислоты четырехокисью азота идет медленно при использовании такого катализатора, как ванадий на двуокиси кремния [1129].

При использовании в качестве катализатора ацетата марганца циклододеканон можно окислять воздухом в среде уксусной кислоты, содержащей 2—10% воды [1119]. При окислении циклододеканона надкислотой (реакция Байера — Виллигера) наряду с основным продуктом лактоном получается также додекандикарбоновая кислота [1130]. В гексаметилфосфамиде окислительное расщепление циклододеканона, катализируемое основанием, идет на 40—48% [675].

2. ОЗОНОЛИЗ

Селективный озонолиз циклододекатриена-1,5,9 с образованием продукта моноозонолиза идет с выходом 4% в среде метиленхлорида с этанолом при —78 °С [1131] и выходом 50% при 5 °С в водно-щелочной эмульсии перекиси водорода [730, 731]. При окислении продуктов озонолиза, полученных в водной среде in situ, с выходом 60 мол.% получается додекадиен-4,8-дикарбоновая кислота. Указанная ненасыщенная кислота образуется также при окислении продуктов озонолиза в этаноле окисью серебра. Окись серебра можно использовать в повторном цикле, поэтому расход ее при

непрерывном пропускании кислорода через реакционный раствор меньше стехиометрического [848].

Поскольку озонолиз циклододекатриена идет с низкой конверсией, процесс необходимо вести с рециркуляцией больших количеств исходного вещества, поэтому предпочитают озонировать моноциклоолефин. Циклододекатриен можно восстановить до циклододецена путем частичного гидрирования [1132—1134] или восстановлением литием в этиламине [1135].

При термическом разложении продуктов озонолиза циклододецена в пропионовой кислоте в больших количествах получаются 11-формилундекановая кислота и додекандикарбоновая кислота [847]. Окисление продуктов озонолиза лучше проводить кислородом при ступенчатом повышении температуры [849]. Показано [846], что для достижения хороших результатов озонолиз необходимо вести в безводной среде, а окислительное разложение продуктов озонолиза — в присутствии 10%-ных добавок воды.

3. ПЕРОКСИДНЫЙ СИНТЕЗ

Интересным способом получения додекандикарбоновой кислоты является разложение перекиси циклогексанона термически [1136] или под действием сульфата железа(II) [1137, 1138]. Такая перекись легко получается при обработке циклогексанона перекисью водорода [1139] или реакцией циклогексанола с кислородом [663]. Перекись имеет строение димера, в растворе она находится в равновесии с мономерной оксигидроперекисью и другими перекисями [663, 1140, 1141]

HO OOH, HO O—O OH, HO O—O OOH

Образование додекандикарбоновой кислоты идет по следующей схеме:

$$\text{HO}\;\;\text{O}\cdot \longrightarrow \text{HO}\;\;\text{O}\;\;\text{CH}_2\cdot \longrightarrow [\cdot CH_2(CH_2)_4COOH]_2$$

При обработке сульфатом железа(II) сиропообразного продукта реакции циклогексанона 90%-ной перекисью водорода образуется додекандикарбоновая кислота с выходом до 55%. При стоянии сиропообразный продукт медленно кристаллизуется; из такой кристаллической перекиси, похожей на перекись, получающуюся при использовании перекиси водорода пониженной концентрации, выделяется немного додекандикарбоновой кислоты [1142]. С выходом 64% додекандикарбоновую кислоту удается получить обработкой перекиси циклогексанона циклогексаноном с последующей реакцией с капроатом железа(II) в растворе толуола [663].

Разложением гидроперекиси 1-оксициклогексила в присутствии окиси углерода синтезируют пимелиновую кислоту [1143]. В среде галогенсодержащих соединений вместо додекандикарбоновой кислоты образуются кислоты, замещенные по концевым группам [1144].

Ненасыщенные дикарбоновые кислоты можно выделить также при разложении ряда перекисей в присутствии бутадиена [1145, 1146]. Так, при разложении перекиси этилацетоацетата получают смесь ненасыщенных сложных эфиров с выходом 50—70%, в которой на долю нормального эфира додекандикарбоновой кислоты приходится менее 20% [1146].

Пероксидное присоединение хлороформа к метилундециленоату (10-ундеценоату) дает 12,12,12-трихлордодеканоат, гидролиз которого приводит к додекандикарбоновой кислоте [1147].

Нитрил додекандикарбоновой кислоты образуется при электролизе полунитрила пимелиновой кислоты [1148]. 4,8-Додекадиендикарбоновая кислота получается в результате электролиза этилмалоната калия в присутствии бутадиена [1149]. В определенных условиях при электролизе полуэфира глутаровой кислоты в присутствии бутадиена идет образование диметилового эфира 6-додецендикарбоновой кислоты [1150].

4. ЩЕЛОЧНОЕ РАСЩЕПЛЕНИЕ

При щелочном расщеплении рицинолевой кислоты, как уже указывалось (см. разд. X), образуется себациновая кислота. Однако если исходную кислоту вначале прогидрировать и получить насыщенную кислоту, то при щелочном расщеплении такой кислоты образуется смесь ундекандикарбоновой и додекандикарбоновой кислот [1151—1155]. Стедмен и Питерсон [1155] показали, что при щелочном расщеплении смесью гидроокиси натрия и окиси кадмия при 325—330 °С выход смеси указанных дикарбоновых кислот удается довести до 61%, что в два раза превышает выход кислот при использовании одной гидроокиси натрия. Окись кадмия к тому же предотвращает коррозию стенок стального автоклава.

Бегби [1156] установил, что додекандикарбоновая кислота образуется вместе с октанолом-2 при щелочном расщеплении лескероловой (14-окси-11-эйкозановой) кислоты.

5. ОКИСЛЕНИЕ АЗОТНОЙ КИСЛОТОЙ

Смесь ундекандикарбоновой и додекандикарбоновой кислот получается также при окислении 12-оксиоктадекановой кислоты [1155, 1157—1160]. Выходы достигают 80% при окислении концентрированной азотной кислотой при 90 °С в присутствии медных и ванадиевых катализаторов [1155]. Капроновую и гептановую кислоты удаляют из продукта реакции отгонкой с паром, а нелетучие кислоты очищают перекристаллизацией из 30%-ной водной уксусной кислоты. Дикарбоновые кислоты разделяют фракционной разгонкой их этиловых эфиров [1159].

6. ДРУГИЕ СПОСОБЫ СИНТЕЗА

Додекандикарбоновую кислоту синтезируют из декаметиленгликоля через дибромид и динитрил [39]. Бромирование, цианирование и гидролиз идут с выходами 90, 91 и 98% соответственно, так что суммарный выход додекандикарбоновой кислоты в расчете на гликоль составляет около 80%.

Карбоксилирование по двойной связи ундециленовой кислоты окисью углерода и водой идет в положение 10 или 11 с образованием смеси нормальных и разветвленных молекул кислоты. Так, по данным Реппе и Крепера [1161], при взаимодействии ундециленовой кислоты с окисью углерода и водой в присутствии карбонила никеля при 170—280 °С под давлением 200 атм за 15—16 ч степень превращения достигает 45—55%. В идентичных условиях из додекандиола-1,10 можно синтезировать додекандикарбоновую кислоту с выходом 75% [40]. Реакция идет в более мягких условиях при использовании растворителя; так, по данным Эрколи [1162], за 1 ч реакции при 145 °С, давлении 200—210 атм и использовании в качестве растворителя ацетона степень превращения ундециленовой кислоты достигает 76%.

По реакции Коха карбоксилирование проводят в присутствии серной кислоты. Кох и Шауерте [1163] нашли, что вследствие интенсивно протекающей перегруппировки углеродного скелета вновь образующаяся карбоксильная группа может быть как первичной, так и вторичной или тре-

тичной. В основном при этом образуются различные алкилзамещенные азелаиновая и себациновая кислоты.

Трауматовая (1-додецендикарбоновая) кислота, растительный гормон, получается при реакции себацальдегидокислоты с малоновой кислотой в присутствии пиридина [1164].

7. ОЧИСТКА

Додекандикарбоновую кислоту очищают перекристаллизацией из воды, а затем из толуола [1165]. При перекристаллизации из воды при 100—108 °С получают определенную кристаллическую модификацию кислоты. Из неочищенного продукта, содержавшего 1% ундекандикарбоновой кислоты и 0,2% себациновой кислоты, была получена с 98%-ным выходом додекандикарбоновая кислота 99,99%-ной чистоты. Хорошие результаты дает также перекристаллизация из диметилового эфира диэтиленгликоля [1166]. Додекандикарбоновую кислоту очищают от содержащихся в ней 10% ундекандикарбоновой кислоты кипячением в 1%-ном растворе едкого натра [1167].

Г. Физические свойства

Кристаллы додекандикарбоновой кислоты являются моноклинными с пространственной группой $P2_1/c$ и содержат две молекулы в элементарной ячейке [1168]. Оценен коэффициент расширения по оси *a* [1169]. Додекандикарбоновая кислота плохо растворяется в воде (см. табл. 1.14). Растворимость ее в бензоле колеблется от 0,0049 г/100 мл при 35 °С до 0,123 г/100 мл при 65 °С [767].

Таблица 1.14

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДОДЕКАНДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Свойство	Показатели свойств
Молекулярный вес	230,30
Температура плавления [791], °С	128,7—129,0
Температура кипения [1170], °С/мм рт. ст.	254/15; 245/10
Теплота сгорания [38], кал/г	6994
Давление паров, lg *p* (мм рт. ст.) [368]	$17{,}728-8006/T$
Энтальпия возгонки [368], ккал/моль	36,6
Теплота растворения в бензоле при 35—45 °С [767]	21 200
Растворимость [1171], г/100 г H_2O	
при 23 °С	0,003
при 28 °С	0,005
при 54 °С	0,027
при 84 °С	0,120
при 98 °С	0,306
при 100 °С	0,368
Константы ионизации при 25 °С в 40%-ном водном этаноле [68]	
K_1	$2{,}0 \cdot 10^{-6}$
K_2	$2{,}5 \cdot 10^{-7}$

Сняты ИК-спектры твердой додекандикарбоновой кислоты при различных температурах, а также ее расплава [368].

Д. Аналитические данные

Найдены зависимости между составом и температурой плавления бинарных смесей додекандикарбоновой кислоты с себациновой и ундекандикарбоновой кислотами [791].

Е. Токсичность

В моче собак, которым ежедневно скармливали додекандикарбоновую кислоту в количестве 0,48 г/кг, содержалось 6,5% этой кислоты; в моче также были найдены себациновая, пробковая и адипиновая кислоты [1172]. У лиц, которым в пищу добавляли ежедневно 0,074 г/кг додекандикарбоновой кислоты, с мочой выводилось 7,1% этой кислоты, а из других дикарбоновых кислот в моче была обнаружена только адипиновая кислота.

Ж. Применение для производства полимеров

Текстильное волокно киана, которое было выпущено фирмой Du Pont в 1968 г., имеет в своей основе полиамид на основе додекандикарбоновой кислоты и 4,4'-диаминодициклогексилметана. Описаны синтез соли указанных мономеров [1173] и получение полимера [1174]. Перспективно использование такого полиамида в пластмассах [1174], шинном корде [1175] и в текстильных волокнах. Полимер, содержащий добавки хлорированного дифенила, на 100% является самозатухающим [1176].

Описаны свойства полиамида на основе додекандикарбоновой кислоты и гексаметилендиамина [1177], а также полиамида 1,4-ди(метиламино)-циклогексана [868, 869].

При деструкции полиэтилендодекандиоата образуется циклический мономерный эфир, содержащий в цикле 16 атомов [388]. Проведены рентгеноструктурные исследования волокон полиэфиров додекандикарбоновой кислоты и этиленгликоля [1178] и триметиленгликоля [430].

XII. БРАССИЛОВАЯ КИСЛОТА

А. Введение

Впервые брассиловую кислоту описал и дал ей наименование в 1867 г. Хаускнехт, который получил ее окислением азотной кислотой бегенолевой кислоты [$CH_3(CH_2)_7C \equiv C(CH_2)_{11}COOH$] и эруковой кислоты [$CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_{11}COOH$]. Он неправильно приписал ей формулу дикарбоновой кислоты с C_{11}, а также ошибочно полагал, что ненасыщенные группы находятся у 11—12 атомов углерода исходных кислот. В 1893 г. Гроссман исследовал окисление бегенолевой кислоты, а Филети и Понцио изучали окисление эруковой кислоты. Гроссман показал, что соединение, полученное Хаускнехтом, было не чистым и состав его отвечает дикарбоновой кислоте с C_{13}. В 1900 г. Крафт и Селдис описали синтез брассиловой кислоты, исходя из этилового эфира 11-бромундекановой кислоты и натриймалонового эфира. Компа воспроизвел этот синтез в 1901 г. и выделил продукт, отличающийся по характеристикам от кислоты Крафта и Селдиса, не подозревая, по-видимому, что он получил изомер указанного этилового эфира. В том же году Уолкер и Лимсден повторили синтез с натриймалоновым эфиром, используя то же 11-бромпроизводное, что и у Крафта и Селдиса, и подтвердили их результаты. В 1912 г. эту кислоту получили

фон Браун и Данзигер, исходя из 1,11-дибром- или 1,11-дииодундекана через динитрил.

Промышленное производство брассиловой кислоты отсутствует. Первый завод по производству эруковой кислоты, исходного вещества для синтеза брассиловой кислоты, был пущен в 1965 г. Производство основано на использовании семян масличных растений *Crambe abyssinica*. В меньших количествах эруковая кислота содержится в большинстве рапсовых масел. Поэтому теперь все зависит от того, найдут ли широкое практическое использование полиамиды [1179], смазочные материалы [1180, 1181] или пластификаторы [1182—1184] на основе брассиловой кислоты.

Б. Химические свойства

При кипячении брассиловой кислоты с уксусным ангидридом образуется ее полиангидрид. В условиях молекулярной перегонки полимер разлагается с образованием неустойчивого мономерного ангидрида [24]. Брассиловая кислота вступает во все реакции, характерные для ее гомологов.

В. Синтез

1. ОЗОНОЛИЗ

Предпочтительным способом синтеза брассиловой кислоты является озонолиз, так как в отличие от окисления азотной кислотой при озонолизе не образуются различные кислоты одного гомологического ряда. Холде и Задек [1185] озонировали эруковую кислоту в хлороформе и при термическом разложении продуктов озонолиза в воде получили смесь альдегидов, пеларгоновой кислоты и брассилальдегидокислоты; эти же продукты образуются, если исходить из брассидиновой кислоты, *транс*-изомера эруковой кислоты. Феркарде с сотр.[38], получив в таких условиях смесь различных продуктов, окислял альдегиды перманганатом. В качестве растворителя применяли уксусную кислоту [1186]. Блекмор и Шатковски [890] озонировали эруковую кислоту в водной эмульсии, разлагали продукты озонолиза гидроокисью натрия и окисляли альдегиды озонированным воздухом. Грайнер [1187] и Гринберг с сотр. [1188] проводили озонирование в пеларгоновой кислоте.

В лабораторных исследованиях, предшествующих экспериментам на пилотной установке непрерывного действия, были определены такие показатели, как выход продукта реакции, его термическая стабильность, тепловой режим процесса, изучены также способы разделения продуктов реакции и условия регенерации [1189]. Было установлено, что брассиловая кислота после перекристаллизации получается 98%-ной чистоты с выходом 70% от теоретического. Было также показано, что диметилбрассилат 95%-ной чистоты удается получить с выходом 88% после отгонки метилового эфира пеларгоновой кислоты. На пилотной установке брассиловая кислота также получается 95%-ной чистоты, но выход ее ниже, чем в лабораторных синтезах. Озонирование проводили в эмульсии пропионовой кислоты и воды; окисление вели на колонке с ситчатыми тарелками, а очистку — перекристаллизацией из смеси нафтолов.

2. ДРУГИЕ СПОСОБЫ СИНТЕЗА

Описаны реакция эруковой кислоты с перекисью водорода в сред уксусной кислоты и последующее окисление диоксипроизводного хромовой кислотой [956, 958], иодной кислотой [1190, 1191] или перманганатом [1192].

Показано, что в лабораторных условиях для окисления эруковой кислоты может применяться дымящая азотная кислота [1193]. С выходом 78% брассиловая кислота образуется путем окисления эруковой кислоты перманганатом в растворе ацетона [1192, 1194].

Трехстадийный процесс получения брассиловой кислоты с высоким выходом из циклододеканона включает следующие этапы: превращение циклододеканона под действием цианистого водорода в циангидрин, дегидратация последнего хлористым тионилом и, наконец, окислительное расщепление в присутствии едкого натра при 300—350 °С [1195].

С очень высоким выходом брассиловая кислота получается в результате расщепления метилен-*бис*-дигидрорезорцина в сильноосновной среде с последующим восстановлением образующейся 5,9-дикетотридекандикарбоновой кислоты гидразином [1196]

$$\text{(метилен-}\textit{бис}\text{-дигидрорезорцин, } CH_2\text{)} \longrightarrow HOOC(CH_2)_3CO(CH_2)_3CO(CH_2)_3COOH$$

4,7,10-Трикетобрассиловая кислота, продукт расщепления дифурфурилиденацетона, может быть восстановлена водородом на никелевом катализаторе [825]. Симметричная кетокислота была синтезирована путем конденсации этилового эфира 5-иодвалерьяновой кислоты с диэтилацетондикарбоксилатом [51] и реакцией хлорангидрида пимелиновой кислоты с 1-морфолиноциклогексеном-1 [49].

Этиловый эфир γ-бромбрассиловой кислоты, из которой бром удаляют электролизом на паре цинк — медь, получают с выходом 66% конденсацией метилового эфира 10-ундеценовой кислоты и этилбромацетата [1147]. Вместо указанных исходных соединений с таким же успехом могут быть использованы метиловый эфир 10-ундеценовой кислоты и этилцианоацетат [1197].

При использовании в натриймалоновом синтезе 11-бромундекановой кислоты вместо ее эфира образуется брассиловая кислота с выходом 87% [1198]. В синтезе с малоновым эфиром применяли также 1,9-дибромнонан [35, 1199].

К другим способам синтеза брассиловой кислоты, в которых она получается главным образом в виде смеси с другими соединениями, относятся: теломеризация [964]; щелочное расщепление 13,14-диоксибегеновой кислоты [943, 944], 13-хлорбегеновой кислоты [1200] и 13,14-эпоксибегеновой кислоты [1201]; окисление метилового эфира эруковой кислоты воздухом при 96 °С [1202]; реакция метилового эфира 10-ундеценовой кислоты с уксусным ангидридом в присутствии перекиси [1203]; окисление 2-формилциклододеканона 28%-ной перекисью водорода [1204] и электролиз смеси полуэфиров адипиновой и азелаиновой кислот [1205].

3. ОЧИСТКА

Из насыщенных жирных кислот, например стеариновой, брассиловую кислоту можно выделить растворением в 30%-ной муравьиной кислоте [1206] или в чистой воде при повышенных температурах и давлении [1207].

Экстракцию брассиловой кислоты осуществляют контактированием неочищенного продукта с раствором динатриевой соли брассиловой кислоты; в результате охлаждения раствора полученной мононатриевой соли удается выделить затем брассиловую кислоту высокой степени чистоты [1208].

Пеларгоновую кислоту извлекают из брассиловой кислоты обработкой смеси 1,1,2-трихлор-1,2,2-трифторэтаном (фреон-13) или подобным ему другим галогенированным углеводородом [924, 1209].

Для удаления из брассиловой кислоты окрашенных примесей, придающих окраску полиамидам на основе такой кислоты, применяется обработка кислоты активированным углем с последующей кристаллизацией из этанола [1209].

Г. Физические свойства

Дюпре ла Тур [419] получил обе кристаллические формы брассиловой кислоты, однако переход из одной формы в другую был неполным даже при температурах, лежащих лишь немного ниже температуры плавления. Установлено [1210], что α-форма устойчива при комнатной температуре. Как и ожидалось, α-брассиловая кислота относится к веществам с пространственной группой $P2_1/c$, имеет четыре молекулы в элементарной ячейке, причем одна из карбоксильных групп находится под углом 50° к плоскости углеводородного скелета, а другая карбоксильная группа находится по другую сторону от нее под углом 15°30′.

Брассиловая кислота плохо растворима в холодной воде (табл. 1.15), хорошо растворима в спирте, эфире, хлороформе, горячем бензоле и нерастворима в петролейном эфире.

Таблица 1.15

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БРАССИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

Свойство	Показатели свойств
Молекулярный вес	244,32
Температура плавления [1211], °С	114
Плотность [1210], г/см³	1,16
Теплота сгорания [38], кал/г	7238,9
Дипольный момент [1212]	2,68
Растворимость при 24 °С [1213], г/100 г H_2O	0,004
Константы ионизации при 25 °С в 40%-ном водном этаноле [68]	
K_1	$1{,}6 \cdot 10^{-6}$
K_2	$2{,}9 \cdot 10^{-7}$

Д. Аналитические данные

Имеются данные по тонкослойной [786] и газожидкостной хроматографии [780] брассиловой кислоты.

Е. Токсичность

В моче собак, которым вводили брассиловую кислоту, были обнаружены дикарбоновые кислоты, содержащие C_7, C_9 и C_{11}, дикарбоновые кислоты с C_{13} отсутствовали [865, 1100].

Ж. Применение для производства полимеров

В лабораторных условиях синтезированы найлон-13, найлон-13,13 и найлон-6,13. Такие полиамиды отличаются низким влагопоглощением, поэтому их целесообразно использовать в условиях высокой влажности,

где изменение прочности, упругости, стойкости к истиранию и электрических характеристик у таких полимеров не будет очень заметным. Переработкой таких полиамидов прессованием или литьем под давлением могут быть получены стержни, пленки или нити [1179, 1214, 1215].

XIII. ДИМЕРНАЯ КИСЛОТА

А. Введение

Димерными называются дикарбоновые кислоты с 36 атомами углерода, которые образуются при обработке в различных условиях ненасыщенных жирных кислот с 18 атомами углерода. Первое упоминание о таких кислотах относится к 1919 г., когда они были получены полимеризацией щелочных мыл полиненасыщенных жирных кислот [1216]. По мнению Шайбера [1217], при термической полимеризации эфиров полиненасыщенных жирных кислот, содержащих 1,4-пентадиеновые фрагменты, димеризации предшествует образование сопряженных структур. Каппелмайер [1218] в 1933 г. также установил, что сопряженные эфиры реагируют с несопряженными сложными эфирами с образованием димеров. Подтвердив эту гипотезу, Уиллер [1219] пришел также к выводу, что, кроме указанной реакции, важное значение имеют реакции, сопровождающиеся, в зависимости от условий процесса и типа катализатора, образованием ароматических, бициклических и трициклических димеров. Брэдли [1220] были исследованы димерные и тримерные жирные кислоты, продукты термической полимеризации метиловых эфиров полиненасыщенных жирных кислот и последующей молекулярной перегонки.

Практическое применение димерные кислоты нашли в 1941—1948 гг. благодаря ценным свойствам полиэфирных каучуков и полиамидов на их основе [1221—1224]. Полимеризацию жирных кислот проводили под давлением в присутствии добавок воды при ⩾290 °С или при более низких температурах (210—220 °С) в присутствии глин [1225—1228]. Кроме глин, активированных кислотами, использовались также щелочные глины [1229].

В производстве димерной кислоты в США в основном применяют кислые или щелочные типы глин. Производство таких кислот постепенно возрастало и в настоящее время оценивается в 13,7—16 тыс. т. В Европе производство димерных кислот также достигает внушительных размеров, хотя цифры здесь намного ниже. Основным исходным сырьем в их производстве в США являются жирные кислоты таллового масла. В Англии применяются жирные кислоты касторового масла. Для снижения роли реакций декарбоксилирования и этерификации выделяющуюся при дегидратации воду оставляют в реакторе [1230]. В ФРГ похожую кислоту получают путем взаимодействия одной молекулы стирола с двумя молекулами сопряженного жирного эфира [1231], однако в основном в таком аддукте на две молекулы стирола приходится три молекулы жирной кислоты.

Б. Химические свойства

Димерные кислоты представляют собой специфический тип промышленных химикалий и именно этой специфичностью, во всяком случае частично, определяются области их практического применения [1232]. Такие кислоты характеризуются наличием олефиновой и ароматической ненасыщенности, причем в отличие от большинства других дикарбоновых кислот в таких соединениях сопряжение ненасыщенных групп с карбоксильными или другими ненасыщенными группами не проявляется в заметной степени.

Ненасыщенные двойные связи достаточно реакционноспособны, но их активность можно легко регулировать.

Димерные кислоты образуют простые соли с одновалентными ионами металлов, например натрия, а также полимерные соли с такими двухвалентными металлами, как кальций, и полимерные аммиачные комплексные соли с цинком [1233]. При реакции димерных кислот с уксусным ангидридом образуются полиангидриды, а при обработке кислот хлористым тионилом получаются их хлорангидриды. Амиды кислот синтезируют взаимодействием димерных кислот с аммиаком или первичными или вторичными аминами. При высоких температурах амиды дегидратируются, давая нитрилы, восстановлением последних можно получить димерный диамин, который при взаимодействии с фосгеном дает соответствующий диизоцианат [1234]. При реакции димерных кислот и избытка диамина при нагревании до 285 °C образуются имидазолины. Если в таком процессе использовать триамин, например диэтилентриамин, то продукт реакции содержит свободную аминогруппу и может использоваться для отверждения эпоксидных смол [1235, 1236].

$$R-CO_2H + HN(CH_2CH_2NH_2)_2 \rightarrow RCON(CH_2CH_2NH_2)_2 \rightarrow \underset{\displaystyle \| \qquad \; | \quad \atop \displaystyle NCH_2CH_2}{RC{-\!\!-\!\!-}NCH_2CH_2NH_2}$$

На основе димерных кислот высокого молекулярного веса (выше 560) могут быть получены поликонденсационные полимеры. При поликонденсации таких кислот и этиленгликоля или этилендиамина для получения полимеров молекулярного веса 3000—6000 необходимо удалить всего 5—10 молей воды. Синтез полиэфиров молекулярного веса более 3000—5000 на основе этиленгликоля необходимо вести при избытке гликоля с тем, чтобы на последней стадии образование полимера шло за счет реакции гликолиза [1237]. При нагревании выше 160 °C этиленгликоль начинает медленно разлагаться. Поэтому при поликонденсации эквимолярных количеств гликоля и димерных кислот реакция быстро обрывается вследствие дезактивации концевых групп таких полиэфиров. Когда в реакционной системе имеется избыток гликоля, то потеря части гидроксильных групп уже не является такой катастрофической, поскольку реакция продолжается за счет реакции гликолиза

$$xHOCH_2CH_2O[CORRCO_2CH_2CH_2O]H \rightarrow$$
$$\rightarrow (x-1)HOCH_2CH_2OH + HOCH_2CH_2O[CORRCO_2CH_2CH_2O]_xH.$$

В. Синтез

Из полиненасыщенных жирных кислот димерные и тримерные продукты можно получить несколькими способами. Следует иметь в виду, что эти методы не всегда приводят к образованию одной и той же димерной кислоты или смеси димера и тримера с постоянным составом. Эфиры полиненасыщенных кислот дают димерные и тримерные эфиры при нагревании при 270—310 °C [1220]. При 270 °C реакция идет весьма медленно, но резко ускоряется при более высоких температурах. При таких температурах кислоты тоже димеризуются, но одновременно протекает и процесс декарбоксилирования. Декарбоксилирование в значительной степени подавляется при проведении реакции в присутствии добавок воды под давлением [1225]. Снизить температуру димеризации удается применением таких катализаторов, как активированная глина, трехфтористый бор, перекись водорода и другие источники свободных радикалов.

Полиненасыщенные кислоты, например линолевую кислоту, нагревают вместе с активированными кислыми [1226] или щелочными [1229] глинами в автоклаве в течение 4—24 ч при 220—230 °С. При использовании щелочной глины (рН 8) получающийся продукт содержит 26,6% мономера, 59,3% димера и 14,1% полимера [1238]. В димерной фракции наряду с моноциклической ароматической дикарбоновой кислотой с насыщенными и ненасыщенными боковыми цепями содержатся бициклические и трициклические соединения. По данным масс-спектров, моно-, би- и трициклические структуры содержатся в такой пропорции: 100 : 78 : 19. Под действием трехфтористого бора [1239] и фтористого водорода при 200 °С наблюдается быстрое образование тримерных и полимерных эфиров жирных кислот. Выход димера не превышает 10% всего продукта.

В присутствии свободнорадикальных катализаторов метиллинолеат превращается в дегидродимеры, которые содержат не менее одного сопряженного фрагмента и четыре двойные связи [1240]. При нагревании до 250 °С такие димеры теряют две двойные связи, сопряжение нарушается и образуется бициклический продукт. Олеат также димеризуется под действием свободных радикалов [1241]. При реакции олеата с перекисью третичного бутила образуется дегидродимер, содержащий ненасыщенные связи в обеих цепях соединенных олеатных радикалов, линолеат вступает в аналогичную реакцию, давая промежуточный продукт, похожий по строению на продукт, который приведен ниже в уравнении образования бициклического димера. При нагревании димера линолеата, полученного при реакции с перекисью, образуется предполагаемый бициклический димер. Моноциклический ароматический компонент линолеатного димера может частично окисляться до 1,2,3,4-бензолтетракарбоновой кислоты, которую иногда неправильно называют пренитовой кислотой [1232]. Эфиры стеариновой кислоты также под действием свободнорадикальных катализаторов образуют димерные жирные кислоты [1242].

Димерные жирные кислоты можно получить также реакцией двух сопряженных жирных кислот [1230], взаимодействием стирола с сопряженными жирными кислотами [1231], присоединением окиси углерода и водорода оксосинтезом [1243] с последующим окислением и реакцией Коха [1244].

Высказано много предположений о механизме образования и структуре димерных кислот, которая в некоторой степени зависит от способа образования. Вероятно, наилучшее объяснение реакциям полимеризации эфиров олеиновой и линолевой кислот чисто термически и под действием свободных радикалов и глин дают Уиллер с сотр. [1219, 1238, 1240, 1241, 1245, 1246]. В присутствии глин, по-видимому, первой стадией реакции является образование сопряженных структур, за которым следует реакция Дильса — Альдера сопряженного диена с двойной связью несопряженной жирной кислоты, играющей роль диенофила. В результате такой или каких-то других реакций образуются преимущественно бициклические и ароматические соединения, содержащие небольшие примеси трициклических димерных продуктов. На первом месте среди различных продуктов димеризации, катализируемой глиной, идут ароматические моноциклические соединения, за ними — бициклические и трициклические димеры. Бициклическое соединение, вероятно, образуется по свободнорадикальному механизму в результате превращения сначала линолевой кислоты в свободный радикал, рекомбинации таких радикалов с образованием дегидродимера с последующей внутримолекулярной реакцией Дильса — Альдера с сопряженными участками молекулы

$$RCH{=}CHCH_2CH{=}CHR' \longrightarrow R\dot{C}HCH{=}CHCH{=}CHR' \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \begin{array}{l} RCHCH{=}CHCH{=}CHR' \\ \quad | \\ RCHCH{=}CHCH{=}CHR' \end{array} \longrightarrow \text{Бициклический димер}$$

Г. Физические свойства

Несмотря на высокий молекулярный вес (560), димерные кислоты не удается закристаллизовать. Они представляют собой сравнительно малолетучие вещества, перегнать которые удается только с помощью молекулярной перегонки. Эти необычные характеристики димерных кислот отражены в табл. 1.16 и 1.17.

Таблица 1.16

НЕОБЫЧНЫЕ СВОЙСТВА ДИМЕРНОЙ КИСЛОТЫ

Высокий молекулярный вес (560)
Очень низкая летучесть (перегоняется с трудом)
Наличие ненасыщенных групп, не сопряженных с карбоксильными группами
Возможность регулировать активность реакционноспособных ненасыщенных групп
Аморфная структура (кристаллический продукт получить не удается)
Растворимость в углеводородах

Д. Аналитические данные

Димерные кислоты анализируют по кислотным числам и числам омыления. Методики анализа приведены в отчете одной из фирм [1247]. Как правило, кислотные числа и числа омыления плохо согласуются друг с другом, что обусловлено образованием некоторого количества ангидридов, искажающих результаты определения свободных кислот. Метод иодометрического титрования можно использовать лишь для приближенного определения ненасыщенных групп, так как со многими компонентами титранта легко реагируют и другие группы димерных кислот,

Таблица 1.17

ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОМЫШЛЕННЫХ ДИМЕРНЫХ КИСЛОТ

Свойство	Показатели свойств				
	стандартный димер	низший мономер	очищенный димер	гидрированный димер	тример
Кислотное число	188—197	188—197	194—198	191—197	183—191
Число омыления	191—201	189—201	197—201	193—200	192—200
Цвет по Гарднеру-1963 (макс.)	9	7—9	5	3	—
Содержание монокарбоновых кислот, %	2—5	1	0—1	0	—
Содержание димерных кислот, %	73—75	75—79	95—97	97—99	20
Содержание тримерных кислот, %	22—23	20—25	4	3—5	80
Температура вспышки по ASTM, °С	276—282	276—305	276	307	313
Температура горения по ASTM, °С	305—315	315—344	321	349	360
Вязкость при 25 °С по Гарднеру—Хольдту	Z-4	Z-5—Z-6	Z-4	Z-3	—
Кинематическая вязкость при 25 °С, Ст	$62 \cdot 10^4$	$95 \cdot 10^4$	$56 \cdot 10^4$	$52 \cdot 10^4$	—
Удельный вес d_{20}^{25}	0,95	0,95	0,95	0,94	—
Количество неомыляемого вещества, %	0,3—2,0	0,3—1,5	0,3	0,1	—

например ароматические или третичные атомы водорода [1222]. Хорошим способом анализа является определение бромного числа по методу Кауфмана. Оценка водородных чисел с помощью активных катализаторов представляет собой очень удачный способ анализа некоторых димерных кислот [1240].

Количество мономера, димера и тримера в димерных кислотах определяют с помощью молекулярной перегонки [1220, 1248], микромолекулярной перегонки, совмещенной с пружинными кварцевыми весами, позволяющими оценить потери веса [1249], и тонкослойной хроматографией и хроматографией на колонках с кремневыми кислотами [1250]. Анализ затрудняется, если в димерных кислотах содержатся в небольших количествах «димерные» продукты декарбоксилирования. На присутствие последних указывают низкие числа омыления перегнанных и других продуктов.

Е. Токсичность

Поскольку полиамиды и полэфиры на основе димерных кислот не всасываются, их можно отнести к разряду нетоксичных веществ [1251]. У крыс, которым на протяжении 32 недель скармливали димерную кислоту в количестве 5% от рациона, наблюдалось отставание в росте, нарушение функций печени, понижение температуры тела и интенсивности обмена веществ [1252]. По данным Боттино [1253], полимерные эфиры жирных кислот на основе метиллинолеата обладают умеренной токсичностью, но их действие можно нейтрализовать добавлением в пищу растительных масел высокого качества. Не исключено [1252, 1253], что токсичными веществами в таких полиэфирах являются циклические или иные модифицированные жирные кислоты. Кремптон с сотр. [1254] показал, что термообработанные мономерные жирные кислоты становятся токсичными, а фракция димерных кислот термически полимеризованного льняного масла нетоксична [1255].

Ж. Применение для производства полимеров

Впервые димерные жирные кислоты и их эфиры начали широко применять во время второй мировой войны в производстве заменителей каучуков, предназначенных для использования в статических условиях, например в уплотнительных кольцах и прокладках [1221, 1222]. В это же время на их основе синтезировали полиамиды, причем полиамид на основе этилендиамина нашел применение при изготовлении пергамента [1224, 1256].

Карбоксильные группы димерных кислот вступают во все реакции поликонденсации, характерные для карбоксильных групп вообще, поэтому их использовали в реакциях с самыми различными диаминами, аминоспиртами и гликолями [1222—1224, 1232]. Добавкой димерных кислот в алкидные полимеры на основе коротко- и длинноцепочечных масел можно повысить вязкость алкидных полимеров, изменить их гибкость; при этом обеспечивается лучший контроль за процессом образования полимеров; однако пленки на основе таких алкидных полимеров лишь очень незначительно превосходят по свойствам пленки алкидов, модифицированных полимеризованными маслами, а также алкидов, в которых полимеризация таких масел идет in situ [1257].

При синтезе полиамидов с избытком диамина получают полимеры с концевыми аминогруппами, которые можно использовать в качестве ингибиторов коррозии. Такие полиамиды широко применяются для отверждения эпоксидных клеев [1236]. При нагревании таких полиамидов с концевыми

аминогруппами или амидов димерных жирных кислот на основе таких полиаминов, как этилендиамин или диэтилентриамин, до 285 °С идет образование имидазолиновых структур, которые представляют собой еще более эффективный катализатор для отверждения эпоксидов. При использовании полиаминов на конце полиамидных цепей получаются первичные аминогруппы.

Полиамидные смолы на основе димерных кислот находят применение как герметики, в эпоксидных клеях, покрытиях, тиксотропных компонентах красок и лаков, как связующие в слоистых пластиках и др. Более подробные данные о свойствах и областях применения таких полиамидов можно найти в обзоре Коуена [1232] и книге Флойда [1258].

XIV. ДИКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ С C_{19}

А. Введение

Дикарбоновыми кислотами с C_{19} называют смеси изомеров, которые образуются при действии окиси углерода на олеиновую кислоту. Первые сведения о таких кислотах содержатся в работе Маннеса и Пака [1259], которые синтезировали их щелочным расщеплением формилстеаринового спирта или метилформилстеарата. В общем виде формулу таких кислот можно представить следующим образом:

$$CH_3(CH_2)_x-\underset{\displaystyle COOH}{\overset{\displaystyle (CH_2)_zH}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-(CH_2)_yCOOH \qquad \begin{array}{l} x+y+z=15 \\ z=0 \text{ или } 1 \end{array}$$

Трудно найти точное название таким кислотам. Раньше их неправильно называли то 9(10)-карбоксистеариновой кислотой, то 1,8(9)-гептадекандикарбоновой кислотой, то 2-нонилдодекандикарбоновой кислотой и, наконец, 2-октилдекандикарбоновой кислотой. Название 9(10)-карбоксистеариновая кислота ($z = 0$) можно использовать только для обозначения продукта, получаемого в определенных условиях. Ниже в соответствии с методом синтеза дикарбоновые кислоты с C_{19} будут называться оксо-, кох- или реппе-дикарбоновыми кислотами с C_{19}, так как все они имеют различные свойства.

Дикарбоновые кислоты с C_{19} привлекают к себе большое внимание, так как по свойствам они занимают промежуточное положение между нормальными дикарбоновыми кислотами и димерными кислотами. В 1971 г. получением их занимались две компании, Badische Anilin- and Soda-Fabrik и Union Camp Corporation, а возможно, также и другие фирмы. Ранее формилстеариновую кислоту производили на пилотных установках фирмы Union Carbide Corporation, однако в настоящее время, кажется, это производство свернуто.

Дикарбоновые кислоты C_{19} находят применение не только в синтезе полимеров, но и в производстве эфирных пластификаторов [1260—1262], для получения стабилизаторов поливинилхлорида в виде оловянных и других солей [1263], как ингибиторы коррозии в виде амидов [1264] и как добавки в виде эфиров к смазочным маслам для улучшения индекса вязкости [1265], а также как добавки в бетон для облегчения удаления воздуха [1266]. Как ингибитор коррозии карбоксистеариновая кислота уступает 9(10)-фосфоностеариновой кислоте [1267]. В качестве отвердителя эпоксидных полимеров можно использовать диимидазолиновые производные дикарбоновых кислот с C_{19} [1268].

Б. Химические свойства

Оксо-дикарбоновые кислоты с C_{19} можно этерифицировать обычным способом, например кипячением в толуоле в присутствии как катализатора *п*-толуолсульфокислоты с азеотропной отгонкой выделяющейся воды [1260].

Изучены [1269] относительные скорости этерификации двух карбоксильных групп 9(10)-карбоксистеариновой кислоты несколькими спиртами. Скорость сильно зависит от концентрации серной кислоты (катализатора). Как было найдено, концевые карбоксильные группы реагируют в 25—30 раз быстрее, чем карбоксильные группы, расположенные внутри цепи такой кислоты. Аналогичные различия были обнаружены в реакционной способности обеих сложноэфирных групп в реакции переэтерификации, следовательно, возможно получение смешанных диалкиловых эфиров [например, метил-9(10)-карбобутоксистеарата].

Дикарбоновые кислоты с C_{19}, получаемые по реакции Коха, нельзя этерифицировать обычными методами в разумный промежуток времени из-за стерических препятствий, создаваемых при внутренней карбоксильной группе стеариновым скелетом. Однако при использовании диметилсульфата этерификация завершается за 42 ч кипячения реакционной смеси [1244]. Дибутиловый эфир получают переэтерификацией диметилового эфира. Дибутиловый эфир можно также синтезировать кипячением в толуоле в течение 240 ч с азеотропной отгонкой воды [1262]. Ни диметиловый, ни дибутиловый эфиры не гидролизуются нацело при кипячении в течение 8 ч в спиртовом растворе едкого кали. Вследствие большого различия в реакционной способности эфирных концевых групп и эфирных групп, находящихся в разветвлениях, можно путем гидролиза превратить диэфир в кислый эфир, причем эфирная группа в боковой цепи не гидролизуется.

Дибутиловые, дицетиловые и диизоцетиловые эфиры получают в среде жидкой HF, выполняющей при этом и роль катализатора [1270]. Реакция идет в течение 1—3 ч при 10—20 °С.

В. Синтез

В патентах фирмы Du Pont, первый из которых появился в 1933 г., описана прямая реакция окиси углерода и воды с олефинами (преимущественно этиленом) в присутствии кислых катализаторов, в результате которой получаются карбоновые кислоты [1271—1282]:

$$2RCH{=}CH_2 + 2CO + 2H_2O \longrightarrow RCH_2CH_2COOH + RCH(CH_3)COOH.$$

Реакция идет при высоких температурах (325 °С) и давлениях (700 атм). Этот метод не нашел широкого практического применения, что обусловлено как весьма жесткими условиями реакции и низкими выходами продуктов, так и тем, что реакционная смесь вызывает коррозию аппаратуры, и поэтому для проведения реакции необходимы реакторы, покрытые серебром. В лабораторной практике хорошие результаты были достигнуты при получении таким способом 2,2,3-триметилбутановой кислоты из тетраметилэтилена в присутствии трехфтористого бора как катализатора [1283]. При использовании трехфтористого бора кислоты образуются не только из олефинов, но и из спиртов [1284]. Форд получил кислоты с хорошим выходом карбонилированием изоолефинов в присутствии 73%-ной серной кислоты при 100 °С и давлении 950 атм (например, из изобутилена была синтезирована триметилуксусная кислота) [1285].

Такое положение сохранялось до тех пор, пока Кох, Роулен и Реппе не усовершенствовали этот процесс. Имеются обзоры по таким методам [1286—1288], однако до настоящего времени нет обзоров по синтезу дикарбоновых кислот с C_{19}.

1. РЕАКЦИЯ КОХА

В 1955 г. Кох предложил свой вариант синтеза кислот карбонилированием олефинов в две стадии. Этот метод быстро нашел практическое применение для ряда олефинов. Положительными отличиями этого способа от дюпоновского метода являются более мягкие условия реакции и более высокие выходы образующихся кислот. С помощью такого способа стали доступными такие *нео*-кислоты, как [1290, 1291]

$$R-\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-COOH$$

В ряде патентов и статей Коха, а также обзорах других авторов [1292—1305] описаны условия реакции и типы катализаторов.

В качестве катализаторов применяются: 96—97%-ная серная кислота, фтористый водород, комплекс фтористого водорода и трехфтористого бора, хлорсульфоновая кислота [1293, 1294]; фосфорная кислота [1301]; моногидрат трехфтористого бора и серная или фосфорная кислоты [1297] и дигидрат трехфтористого бора [1300]. Другие авторы предлагают в качестве катализаторов применять различные смеси, содержащие трехфтористый бор [1306—1308], фтористый водород с добавками 3—10% воды [1309, 1310], фосфорную кислоту на кизельгуре [1311] и алкил- или арилсульфокислоты, например метансульфокислоту [1312]. Для непрерывного карбонилирования таких олефинов, как этилен и пропилен, которые не карбонилируются в обычных условиях, эффективными катализаторами оказались тетрафторбораты оксония [1313].

Реакция идет гладко при 0—50 °С и давлении окиси углерода 1—50 атм в присутствии большого избытка катализатора (100—200 мол.%). Вместо газообразной окиси углерода можно применять муравьиную кислоту, которая дает окись углерода in situ; в таких условиях образуются преимущественно третичные карбоновые кислоты [1294—1295]. Если вместо воды использовать в реакции небольшое количество спирта, то образуется эфир [1314, 1315]; спирт можно вводить также не с самого начала реакции, а после образования комплекса [1299].

Интересным вариантом реакции Коха является синтез карбоновых кислот из нормальных или циклических парафинов в присутствии олефина или спирта [1316]. В результате межмолекулярного гидридного переноса между ионом карбония и парафином из спирта и парафина получается смесь кислот.

По реакции Коха получают смесь различных изомерных кислот, которые образуются в результате перегруппировки промежуточных карбониевых ионов. Такую перегруппировку наблюдали Кох и Шауерте [1163], которые охарактеризовали продукты, получающиеся из ундециленовой кислоты под давлением и в процессе с участием муравьиной кислоты. Они установили, что 2-метил-2-алкилалкандикарбоновые кислоты являются единственными продуктами реакции с использованием муравьиной кислоты; доля же таких кислот при синтезе с участием окиси углерода составляет 50% всего продукта реакции. Количество метилзамещенных кислот можно снизить путем повышения давления окиси углерода [1298], а при использовании муравьиной кислоты — уменьшением эффективности перемешивания с целью получения пересыщенного раствора окиси углерода [1317].

Данные о точном составе дикарбоновых кислот, получающихся реакцией Коха, отсутствуют. С помощью масс-спектрометрического анализа Френкель [1243] нашел, что карбоксильная группа находится у различных углеродных атомов молекулы, но максимум приходится на кислоты с кар-

боксильной группой у пятнадцатого атома углерода. Положение метильных групп таким методом определить не удается.

Кох приводит только краткое описание своих опытов с олеиновой кислотой [1292, 1294]. При продолжительности реакции 12 ч выход дикарбоновой кислоты с C_{19} достигал 83%. Реакцию проводили путем впрыскивания раствора олеиновой кислоты в гексане в качающийся автоклав, содержащий 97%-ную серную кислоту и окись углерода под давлением 45 атм.

В отличие от работ Коха в работах Роу и Сверна приводятся подробные условия получения карбоксистеариновой кислоты с хорошим выходом из олеиновой кислоты [1244, 1318—1321]. Оптимальная концентрация серной кислоты составляет 97%, а оптимальное количество воды достигает 5 молей на 1 моль олеиновой кислоты. Раствор олеиновой кислоты в муравьиной кислоте добавляют в течение 3 ч по каплям к серной кислоте при 10—20 °С. По другому варианту окись углерода непрерывно подают через барботер в реакционную смесь. В конце реакции раствор в серной кислоте выливают в лед и отделяют выпадающую в осадок карбоксистеариновую кислоту. Интересно отметить, что из линолевой и рицинолевой кислот получается один и тот же продукт — лактон. В таких же условиях из ундециленовой кислоты образуются разветвленные, а не нормальные дикарбоновые кислоты. Олеиновый спирт дает карбоксиоктадеканол.

Мацубара, Сасаки и Оцука [1322] получили из олеиновой кислоты и окиси углерода дикарбоновые кислоты с максимальным выходом при использовании 98%-ной серной кислоты. В присутствии серной кислоты с концентрацией ниже 90% идет только гидратация двойной связи.

Проведением реакции в присутствии смеси фосфорной и серной кислот можно уменьшить роль реакции сульфирования двойной связи даже при низких концентрациях муравьиной кислоты [1323].

Миллер и сотр. [1310] описали карбонилирование олеиновой, 10-ундеценовой и эруковой кислот в присутствии фтористого водорода в автоклаве.

2. ОКСОСИНТЕЗ (РЕАКЦИЯ РОУЛЕНА)

Оксосинтез, известный также под названием «гидроформилирование», был открыт Роуленом незадолго до начала второй мировой войны [1288, 1324, 1325]. Он заключается в присоединении окиси углерода и водорода к олефину в безводных условиях с образованием альдегида. В качестве катализатора применяется гидрокарбонил кобальта, который образуется из различных соединений кобальта в условиях реакции, например при давлении синтетического газа (смеси окиси углерода и водорода) 80—300 атм и температуре 100 °С и выше. Образующийся альдегид окисляют до кислоты воздухом или другими окислителями.

Описано применение оксосинтеза для различных ненасыщенных жирных исходных веществ (табл. 1.18). Выходы колеблются от 25 до 99%. При использовании ряда кобальтовых катализаторов гидроформилирование идет исключительно по одной двойной связи полиненасыщенных жирных кислот, при этом остальные двойные связи гидрируются [1331, 1334]. При повышении температуры сверх обычно применяющихся формильные группы восстанавливаются до оксиметильных производных [1327, 1328, 1338]

$$\underset{\displaystyle CHO}{-\overset{}{CH}-} + H_2 \longrightarrow \underset{\displaystyle CH_2OH}{-\overset{}{CH}-}$$

Лай с сотр. [1339] изучил влияние давления, температуры реакции, соотношения окиси углерода и водорода на процесс гидроформилирования метилолеата в присутствии как катализатора лаурата кобальта в количестве 8%. Для получения альдегидоэфира реакцию следует вести при олее низких температурах (150 °С), высоком давлении и двойном избытке

Таблица 1.18

ОКСОСИНТЕЗЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НЕНАСЫЩЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЖИРНОГО РЯДА

Исходное вещество	Разбавитель	Катализатор	Температура, °С	Давление, кгс/см²	Выход, мол.%	Литература
Метилолеат	Метилформиат	Восстановленный плавленый кобальт, не содержащий щелочи	140—145	560—770	72	1326
Метилолеат, оливковое масло, масло виноградных зерен	—	Основной карбонат кобальта + 2% основного карбоната железа на бентоните	100—110	15,4—21	—	1327, 1328
Метилолеат	Метанол	Карбонил кобальта	150	210	40	1329
Метилолеат	—	Восстановленный кобальт	150	257,6	—	1330
Рапсовое, соевое, льняное масла и китовый жир	Бензол	Кобальт и торий на кизельгуре	110—170	126—280	75—85	1331
Олеиновый спирт	Бензол	Карбонил кобальта	140—150	210	—	1332
Олеиновый спирт	Бензол	Окислы кобальта, тория и магния на кизельгуре	180—190	154	—	1333
Метиловые эфиры жирных кислот таллового масла	—	Таллат кобальта	170	210—280	92	1334
Этилолеат	Бензол	Карбонил кобальта	133—144	257—357	25	1260
Жирные кислоты таллового масла	—	Сульфат кобальта	—	210	—	1268
Олеиновая кислота	—	Сульфат кобальта + железный порошок	180—182	179—249	—	1335
Метил-9,10-эпоксистеарат	Бензол	Карбонил кобальта	120—150	99—182	—	1336
Метилталлат	—	Таллат кобальта	165—175	210—280	—	1337
Метиловые эфиры жирных кислот таллового масла	—	Карбонил кобальта	135 [а] 180 [б]	168 168	— —	1338
Метилолеат	—	Ацетат кобальта	150 [а] 190 [б]	172 172	74 90	1339—1341 —
Метилолеат, метиллиноленоат, метиллинолеат и соевое масло	Бензол	Карбонил кобальта	100—110 [а] 175—190 [б]	245—322 245—322	85 80	1342
Метилолеат	Толуол	5% $Rh/CaCO_3$ + трифенилфосфин	95—110	140	90—99	1243
Соевое, льняное и сафлоровое масла	Толуол	5% $Rh/CaCO_3$ + трифенилфосфин	100	70	[в]	1343

[а] Температура синтеза формилстеарата.
[б] Температура синтеза оксиметилстеарата.
[в] Смесь полиформильных соединений.

окиси углерода по отношению к водороду. Если требуется получить оксиметильное производное, то реакцию необходимо проводить при более высоких температурах (190 °С), более низком давлении и двойном избытке уже водорода по отношению к окиси углерода; основными побочными продуктами являются различные эстолиды. Наилучшие результаты дает введение ацетата двухвалентного кобальта [1340]. При большом количестве катализатора (2% в расчете на кобальт) скорость реакции возрастает, но одновременно возрастает роль реакции образования оксиметильных производных; при проведении реакции в присутствии небольших количеств катализатора (0,5% в расчете на кобальт) реакция идет преимущественно в сторону образования формилстеарата. Бензол и эфир замедляют реакцию, поэтому их нельзя использовать в качестве растворителей.

Френкель с сотр. [1342] исследовал реакцию под давлением 245—322 атм, используя в качестве катализатора октакарбонилдикобальт. При 100—110 °С образуются преимущественно формиловые эфиры, а при 175—190 °С — в основном оксиметиловые эфиры. Наиболее высокие выходы перегоняющихся продуктов оксосинтеза (85%) достигнуты при реакции с метилолеатом при 100—110 °С, наиболее низкие выходы были при проведении реакции при 175—190 °С; причем при замене метилолеата на метиллинолеат или метиллиноленоат выход понижается.

Как полагают, продуктом реакции является смесь 9- и 10-формилстеаратов или после окисления смесь 9- и 10-карбоксистеариновых кислот. На самом же деле до стадии гидроформилирования идет в заметной степени изомеризация двойной связи, причем последняя реакция заходит настолько глубоко, что становится возможным получение нормальных изомеров в форме нонадекандикарбоновой кислоты [1335]. В результате более систематических исследований Лай с сотр. [1344] сумел количественно оценить степень изомеризации до концевых групп и выделил диметиловый эфир нонадекандикарбоновой кислоты с выходом 9%. Катализатором изомеризации, вероятно, является карбонил или гидрокарбонил кобальта. Изомеризация идет также в направлении карбоксильной группы, что было доказано образованием метилового эфира 2-октадеценовой кислоты при реакции в присутствии только окиси углерода и азота. В реакционном продукте были обнаружены также изомеры, отличающиеся расположением двойной связи, причем максимум приходится на изомер с расположением двойной связи у девятого углеродного атома.

Было показано [1342], что доля линейных продуктов оксосинтеза при 100—110 °С составляет 4—7% от суммарного выхода дикарбоновых кислот, причем при повышении температуры реакции до 175—190 °С она возрастает до 8—16%. При использовании как катализатора трибутилфосфинкобальткарбонила выход линейных продуктов возрастает, но одновременно увеличивается количество неперегоняющихся соединений. Распределение изомеров оценивали с помощью масс-спектрометрии. Установлено, что оценку расположения ветвлений лучше всего проводить на метиловых эфирах дикарбоновых кислот. Ветвления находятся при различных атомах углерода, начиная с шестого и кончая тринадцатым углеродным атомом, а максимум приходится на C_{11}. На наличие разветвленных изомеров указывают также данные тонкослойной хроматографии.

Найдены условия проведения реакции, в которых изомеризация практически не идет. Френкель [1243] показал, что при гидроформилировании метилолеата в присутствии родия с трифенилфосфином в качестве катализатора образуется только один продукт — метиловый эфир 9(10)-формилстеариновой кислоты. При этом достоинством указанного катализатора по сравнению с карбонилом кобальта является не только отсутствие изомеризации двойной связи, но и более высокие степени превращения и выхода (90—99%) продуктов реакции и возможность успешного проведения

процесса с высокими конверсиями и выходами (90—99%) при не очень высоких давлениях (35—140 атм). Более того, в присутствии катализатора, содержащего родий, оксиметилстеарат не образуется, даже когда температура реакции составляет 180 °С.

При использовании каталитической системы родий — трифенилфосфин в реакции с соединениями, содержащими полиненасыщенные жирные кислоты (соевое, льняное, сафлоровое масла и их метиловые эфиры), образуются продукты диформилирования [1343]. Гидроформилирование более чем по одной двойной связи цепочки жирной кислоты — еще одно важное преимущество указанной каталитической системы, выгодно отличающее ее от карбонила кобальта, в присутствии которого процесс гидроформилирования идет по одной связи, тогда как другая такая же связь гидрируется. Под влиянием каталитической системы родий — трифенилфосфин из метилового эфира сафлорового масла при 100 °С и давлении 70 атм были получены соответствующие формилстеарат, формилолеат и диформилстеарат. В результате реакции при 150 °С и давлении 105 атм получены смесь моно- и диформилстеаратов.

Реакция Роулена была успешно перенесена на другие ненасыщенные жирные соединения, и в частности на олеиновый спирт и олеонитрил [1345]. Неудачными оказались попытки использования в данной реакции соответствующего амина.

В процессе гидроформилирования метил-9,10-эпоксистеарата образуется гидроксилсодержащий или ненасыщенный формилстеарат [1336]

$$-\overset{\overset{O}{\diagup\ \diagdown}}{CH-CH}- + CO + H_2 \longrightarrow -\overset{OH}{\overset{|}{C}}H-\underset{CHO}{\underset{|}{C}H}- + -CH=\underset{CHO}{\underset{|}{C}}-$$

Композиции соединений последнего типа (например, метилформилолеат) запатентованы [1336].

Гидрированием метилформилстеарата в присутствии как катализатора хромита меди [1330] или восстановлением его литийалюминийгидридом [1338] получают нонадекандиол, ценный мономер для синтеза веществ, являющихся регуляторами индекса вязкости смазок [1330], и твердых ударопрочных полиуретановых диэлектриков [1338].

Дикарбоновые кислоты с C_{19} легко получаются различными способами из формильных или оксиметильных производных соединений, о которых шла речь выше. Впервые такую кислоту синтезировали нагреванием гидроформилированного олеинового спирта в гидроокиси натрия при 270—320 °С [1259]. Элм и Шепард [1334] получили кислоту из метилформилстеарата в суспензии гидроокиси калия в цетане при 250—280 °С. Щелочное плавление проводят при температурах от 200 [1268] до 335 °С [1335]. Роджиер применял гидроокись калия при 260 °С [1337]. Достоинством этого метода является то, что при щелочном плавлении окисляются не только альдегиды, но и спирты, образующиеся вместе с ними при оксосинтезе.

Окисление формилстеариновой кислоты воздухом проводят: а) в присутствии ионов кобальта, которые остаются после стадии гидроформилирования [1328, 1342]; б) в присутствии ацетата двухвалентного марганца в растворе уксусной кислоты [1260] и в) в отсутствие ионов металлов как катализаторов [1345]. Шваб нашел, что наиболее эффективным катализатором является нафтенат кальция [1346]. В присутствии такого катализатора за 24 ч при 20 °С степень превращения достигает 95%, причем свободнорадикальное декарбонилирование и другие побочные реакции практически не играют никакой роли. Каталитическая активность нафтенатов различных металлов, оцененная по исчезновению формилстеарата, снижается в ряду:

кобальт > свинец > марганец > церий > железо > цирконий > кальций; выход же карбоксистеарата при использовании различных нафтенатов уменьшался в следующем ряду: кальций > свинец ≈ железо ≈ цирконий ≈ марганец > кобальт > церий.

Для получения кислот применяли различные окислители, в том числе перманганат калия [1243, 1346] и бихромат калия [1346]. Перекись водорода в щелочной среде оказалась неэффективной.

3. РЕАКЦИЯ РЕППЕ

Реппе с сотр. [1347] разработал метод карбоксилирования олефинов и других соединений непосредственно окисью углерода и водой в присутствии карбонила никеля. Карбонил никеля используется как в стехиометрических, так и в каталитических количествах, однако в последнем случае реакция идет при более высоких температурах и давлениях. Кроме карбонила никеля, применяются также карбонил кобальта [1162, 1348, 1349], треххлористый родий и двухлористый палладий в чистом виде и в виде комплексов с трифенилфосфином [1350, 1351].

При реакции олеиновой кислоты с окисью углерода при 270 °С и давлении 200 атм в присутствии как катализатора карбонила никеля и иодистого никеля в течение 16 ч Реппе и Крепером были получены дикарбоновые кислоты с C_{19} с выходом 70% [1352, 1353]. При проведении реакции с метилолеатом в присутствии метанола вместо воды образуется с выходом 36% метилкарбометоксистеарат. Примерно такие же результаты были получены при использовании в реакции этил- и бутилолеатов. Реппе с сотрудниками разработал непрерывный реактор для пилотной установки, на котором можно получить 64 кг продукта из 60 кг олеиновой кислоты в течение 5 дней. Продукт содержит примерно 80% дикарбоновых кислот с C_{19} (что соответствует выходу 80%), 10% олеиновой кислоты, 5% стеариновой кислоты и 5% оксистеариновой кислоты. Реактор имеет два ввода, через один подают раствор карбонила никеля в олеиновой кислоте, через другой — смесь воды, ацетата никеля и иодистоводородной кислоты; процесс ведут при 270 °С и давлении 70—215 атм.

При замене карбонила никеля на октакарбонилдикобальт продолжительность карбоксилирования олеиновой кислоты существенно уменьшается [1355]. Эфир дикарбоновой кислоты получается с выходом 60—80% при проведении реакции в метаноле при 220 °С и давлении окиси углерода 420 атм.

В такой реакции в качестве доноров протонов можно использовать наряду с водой и спиртами также амины. Краув и Хелслер [1356] карбонилировали олеиновую кислоту карбонилом кобальта при температуре около 210 °С и давлении 385 атм в присутствии анилина. Неожиданно оказалось, что основным продуктом реакции, который получается с вполне приличным выходом, является N-фенилпентадецилсукцинимид

$$\begin{array}{l} \quad\quad\quad\quad\quad\quad CH_2-C{=}O \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\ | \quad\quad\quad \diagdown N-C_6H_5 \\ CH_3(CH_2)_{14}CH-C{=}O \diagup \end{array}$$

Образование такого соединения указывает на активность карбонила кобальта в реакции изомеризации, причем двойная связь мигрирует в наиболее стабильное положение.

4. ДРУГИЕ СПОСОБЫ СИНТЕЗА

Элед и Рокач [1357] получили метил-9(10)-карбамоилстеарат с выходом 60% путем фотохимического присоединения формамида к метилолеату на солнечном свету

$$CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_7COOCH_3 + HCONH_2 \xrightarrow{h\nu}$$

$$\longrightarrow \underset{\displaystyle CONH_2}{CH_3(CH_2)_8\overset{|}{C}H(CH_2)_7COOCH_3} + \underset{\displaystyle CONH_2}{CH_3(CH_2)_7\overset{|}{C}H(CH_2)_8COOCH_3}$$

В таких же условиях из олеамида ими был синтезирован с выходом 74% 9(10)-карбамоилстеарамид. В качестве инициатора реакции применяли ацетон, реакцию проводили в разбавленном растворе *трет*-бутанола при комнатной температуре в течение 3—4 дней при облучении ртутной лампой или выдерживали 2—3 недели на солнечном свету.

При взаимодействии цианистого натрия с метил-9,10-эпоксистеаратом образуется смесь метил-10-окси-9-цианостеарата и метил-9-окси-10-цианостеарата [1358]. Вместо эпоксисоединения можно использовать метилхлорформоксистеарат. Образующееся в результате такой реакции соединение можно рассматривать как полунитрил дикарбоновых кислот с C_{19} с гидроксильной группой. При щелочном расщеплении такого соединения образуется смесь моно- и дикарбоновых кислот [946].

Гомологи дикарбоновых кислот с C_{19} были получены свободнорадикальной реакцией присоединения уксусного ангидрида или уксусной кислоты к метилолеату [1203, 1359]

$$CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_7COOCH_3 + CH_3COOH \xrightarrow[140^\circ C]{\text{перекись}}$$

$$\longrightarrow \underset{\displaystyle CH_2COOH}{CH_3(CH_2)_x\overset{|}{C}H(CH_2)_yCOOCH_3} \qquad x + y = 15.$$

Степень завершенности такой реакции при 140 °С в течение 90 ч достигает 80%. Карбоксильная группа, находящаяся в боковой цепи такого соединения, намного реакционноспособнее карбоксильной группы у кислот с C_{19}, получающихся по методу Коха; скорость этерификации такой группы в четыре-пять раз выше, и омыление эфира идет на 100%.

Г. Физические свойства

Как видно из табл. 1.19, физические свойства дикарбоновых кислот с C_{19} зависят от способа их получения. Смеси изомерных кислот, синтезированных реакцией Коха и оксосинтезом в присутствии кобальтовых катализаторов, представляют собой при комнатной температуре сиропы или жидкости, тогда как более однородный продукт, образующийся по методу Реппе или при селективном оксосинтезе в присутствии каталитической системы родий — трифенилфосфин, плавится выше комнатной температуры. Метил-9(10)-карбоксистеарат можно перекристаллизовывать из гексана [1346].

Таблица 1.19

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАЗЛИЧНЫХ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ С C_{19} И МЕТИЛ-9(10)-КАРБОКСИСТЕАРАТА

Свойство	Показатели свойств дикарбоновых кислот, полученных различными методами				
	метод Коха	оксосинтез	метод Реппе	нонадекан-дикарбоновая кислота	метил-9(10)-карбоксистеарат
Молекулярный вес	328,48	328,48	328,48	328,48	344,49
Температура плавления, °С	а	б	46 [1353]	118—119,5 [1335]	б
Температура кипения, °С/мм рт. ст.	200—201/0,45 [1244]	—	235—240/1,3 [1353]	—	201—205/0,07 [1346]
Показатель преломления n_D^{30}	1,4615 [1244]	1,4614 [1345]	—	—	—
Плотность d^{30}	0,9726 [1244]	—	—	—	—

[а] При комнатной температуре сироп.
[б] При комнатной температуре жидкость.

Д. Аналитические данные

Френкель с сотр. [1243, 1342] использовали для анализа метилкарбометоксистеарата газожидкостную и тонкослойную хроматографию, масс-спектрометрию, инфракрасную спектроскопию и ядерный магнитный резонанс. Сенн и Найн [1360] применили ядерный магнитный резонанс для анализа α-метилразветвленных монокарбоновых кислот, полученных по методу Коха.

Е. Токсичность

Данных по токсичности дикарбоновых кислот с C_{19} найти не удалось. Поэтому при работе с ними необходимо соблюдать обычные меры предосторожности, причем высокой токсичности от таких кислот ожидать, по-видимому, не следует.

Ж. Применение для производства полимеров

Имеются патенты по использованию дикарбоновых кислот с C_{19} в синтезе ряда полиамидов и сополиамидов, которые применяются для отделки кожи [1361, 1362], в качестве отвердителей эпоксидных смол [1337, 1363—1365], прозрачных пластмасс [1366, 1367] и покрытий [1368, 1369], пластификаторов [1370] и защитных покрытий [1371]. Полиамид на основе таких кислот и 9,9-ди(аминопропил)флуорена перспективен для использования в пленках, типографских красках и высокотеплостойких клеях [1367].

Указывается, что смешанные полиэфиры, содержащие остатки дикарбоновых кислот с C_{19}, целесообразно использовать в качестве лаков для полов и проволочной изоляции [1372]. Синтезированы также ненасыщенные полиэфироамиды [1373].

Диизоцианат, полученный из аминометилстеариламина, перспективен для создания твердых, эластичных и нетоксичных полиуретановых покрытий и литьевых изделий [1374].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Saunders J. H., Hardy E. E., Slocombe R. J.*, in «Encyclopedia of Chemical Technology», Vol. 10, R. E. Kirk, D. F. Othmer, Eds., The Interscience Encyclopedia, New York, pp. 391—403.
2. *Tuemmler W. B.*, in «Encyclopedia of Chemical Technology», 2nd ed., Vol. 4, H. F. Mark, Chairman of the Editorial Board, Interscience, New York, 1964, pp. 386—393.
3. *Wygasch E.*, in «Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie», Vol. 13, F Foerst W., Ed., Urban und Schwarzenberg, Munich, 1962, pp. 493—500.
4. *Дюрхем Л. Дж., Мак-Леод Д. Дж., Кейзон Дж.*, «Синтезы органических препаратов», сб. 10, ИЛ, М., 1960, стр. 62.
5. *Brownell G. L.*, in «Encyclopedia of Polymer Science and Technology», Vol. 1, H. F. Mark, Chairman of the Editorial Board, Interscience, New York, 1964, p. 67—95.
6. *Dmuchowsky B., Franz J. E.*, in «Encyclopedia of Chemical Technology», Vol. 12, H. F. Mark, Chairman of the Editorial Board, Interscience, New York, 1967, p. 819—837.
7. *Knuth C. J., Schiller A. M.*, in «Encyclopedia of Polymer Science and Technology», Vol. 1, H. F. Mark, Chairman of the Editorial Board, Interscience, New York, 1964, p. 122—138.
8. *Knuth C. J.*, in «Encoclopedia of Chemical Technology», Vol. 12, H. F. Mark, Chairman of the Editorial Board, Interscience, New York, 1967, p. 83—86.
9. *Мариелла Л. П., Раубе Р.*, «Синтезы органических препаратов», сб. 5, ИЛ, М., 1954, стр. 30.
10. *Armen A.*, пат. США 3074914 (1963).
11. *Perry R. H., Jr.*, пат. США 2963487 (1960).
12. *Cohen C. A.*, пат. США 2991308 (1961).
13. *Greco N. P.*, пат. США 3206503 (1965).
14. *Dox A. W., Yoder L.*, J. Am. Chem. Soc., **43**, 1366 (1921).
15. *Appell H. R.*, пат. США 3520921 (1970).
16. *Bailey W. J., Barclay R., Jr.*, J. Am. Chem. Soc., **81**, 5393 (1959).
17. *Foohey W. L.*, пат. США 3027398 (1962).
18. *Huelsmann H.-L., Renckhoff G.*, пат. США 3428668 (1969).
19. *Hedrick G. W., Lawrence R. V.*, Ind. Eng. Chem., **52**, 853 (1960).
20. *Baranauckas C. F., Blackwell A. L.*, пат. США 2903463 (1959).
21. *McLean A., Habeshaw J., Oldham W. J.*, англ. пат. 797986 (1958).
22. *Коршак В. В., Рогожин С. В.*, Изв. АН СССР, ОХН, **1952**, 531.
23. *Gal S., Meisel T., Erdey L.*, J. Therm., Anal., **1**, 159 (1969).
24. *Hill J. W., Carothers W. H.*, J. Am. Chem. Soc., **55**, 5023 (1933).
25. *Blanc H. G.*, C. R. Acad. Sci. (Paris), **144**, 1356 (1907); Bull. Soc. Chim. Fr., **3**, 778 (1908).
26. *Snethlage H. C. S.*, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, **56**, 873 (1937).
27. *Mareš F., Roček J.*, Coll. Chem. Commun. Czech., **26**, 2389 (1961).
28. *Gut G., v. Falkenstein R., Guyer A.*, Helv. Chim. Acta., **49**, 481 (1966).
29. *Ponsford A. P., Smedley-Maclean I.*, Biochem. J., **28**, 892 (1934).
30. *Cason J., Rapoport H.*, Laboratory Text in Organic Chemistry, 2nd ed., Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J., 1962, pp. 409—422.
31. *Ziegler K.*, in «Methoden der Organische Chemie (Houben-Weyl)», Vol. 4, Pt. 2, E. Muller, Ed., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1955, pp. 731—811.
32. *Schaefer J. P., Bloomfield J. J.*, in «Organic Reactions», Vol. 15, A. C. Cope, Ed.-in-chief, Wiley, New York, 1967, pp. 1—203.
33. *Stoll M., Rouvé A.*, Helv. Chim. Acta, **30**, 1822 (1947).
34. *Prelog V., Frenkiel L., Kobelt M., Barman P.*, Helv. Chim. Acta, **30**, 1741 (1947).
35. *Chuit P., Hausser J.*, Helv. Chim. Acta, **12**, 850 (1929).
36. *Guyer A., Bieler A., Sommaruga M.*, Helv. Chim. Acta, **38**, 976 (1955).
37. *Weygand F., Eberhardt G., Linden H., Schäfer F., Eigen I.*, Angew. Chem., **65**, 525 (1953).
38. *Verkade P. E., Hartman H., Coops J.*, Res. Trav. Chim. Pays-Bas, **45**, 380 (1926).
39. *Miller K. E., Lusk D. I., Marks J. F., Blanc E., Fernandes T. R.*, J. Chem. Eng. Data, **9**, 227 (1964).
40. *Reppe W., Kröper H., v. Kutepow N., Pistor H. J., Weissbarth O.*, Justus Liebigs Ann. Chem., **582**, 72 (1953).

41. *Langenbeck W., Richter M.*, Chem. Ber., **89**, 202 (1956).
42. *Sauer J. C.*, J. Am. Chem. Soc., **69**, 2444 (1947).
43. *Blomquist A. T., Johnson J. R., Diuguid L. I., Shillington J. K., Spencer R. D.*, J. Am. Chem. Soc., **74**, 4203 (1952).
44. *Дюрхем Л. Дж., Мак-Леод Д. Дж., Кейзон Дж.*, «Синтезы органических препаратов», сб. 10, ИЛ, М., 1960, стр. 30.
45. *Weedon B. C. L.*, Quart. Rev. (London), **6**, 380 (1952).
46. *Swann S., Jr.*, in «Technique of Organic Chemistry», 2nd ed., Vol. 2, A. Weissberger, Ed., Interscience, New York, 1956, p. 385.
47. *Fuchs W., Dickersbach-Baronetzky E.*, Fette, Seifen, Anstrichm., **57**, 675 (1955).
48. *Hünig S., Lücke E., Brenninger W.*, Org. Syn., **41**, 65 (1961).
49. *Hünig S., Lücke E.*, Chem. Ber., **92**, 652 (1959).
50. *Nair M. S. R., Mathur H. H., Bhattacharyya S. C.*, Tetrahedron, **19**, 905 (1963).
51. *Leonard N. J., Goode W. E.*, J. Am. Chem. Soc., **72**, 5404 (1950).
52. *Buu-Hoï N. P., Sy M., Xuong N. D.*, Bull. Soc. Chim. Fr., **1955**, 1583.
53. *Stetter H.*, in «Newer Methods of Preparative Organic Chemistry», Vol. II, W. Foerst, Ed., Academic Press, New York, 1963, p. 79.
54. *Patterson J. A., Pier S. M.*, пат. США 2918487 (1959).
55. *v. Euler H., Hasselquist H., Lööv Uno*, Ark. Kemi **1**, 307 (1949); C. A., **44**, 5813 (1950).
56. *Kobayashi M.*, Abura Kagaku, **4**, 53 (1965); C. A., **54**, 2787 (1960).
57. *Perron R., Petit J.*, J. Rech Cent. natl. Rech. Sci., Lab. Bellevue (Paris) No. **24**, 122 (1953); C. A., **48**, 6143 (1954).
58. *Morrison J. D., Robertson J. M.*, J. Chem. Soc., **1949**, 1001.
59. *Erickson J. G.*, J. Am. Chem. Soc., **71**, 307 (1949).
60. *King A. M., Garner W. E.*, J. Chem. Soc., **1934**, 1449.
61. *Schlenk W., Jr.*, Justus Liebigs Ann. Chem., **727**, 1 (1969).
62. *Verkade P. E., Coops J., Jr.*, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, **49**, 578 (1930).
63. *Saracco G., Marchetti E. S.*, Ann. Chim. (Rome), **48**, 1357 (1958).
64. *Breusch F. L., Ulusoy E.*, Fette, Seifen, Anstrichm., **66**, 739 (1964).
65. *Castle R. N.*, Mikrochem. ver. Mikrochim. Acta, **38**, 92 (1951).
66. *Winchell A. N.*, The Optical Properties of Organic Compounds, 2nd ed., Academic Press, New York, 1954.
67. *Kortüm G., Vogel W., Andrussow K.*, Pure Appl. Chem., **1**, 190 (1961).
68. *Bonhomme G.*, Bull. Soc. Chim. Fr., **1968**, 60.
69. *Rauscher W. H., Clark W. H.*, J. Am. Chem. Soc., **70**, 438 (1948).
70. *Dermer O. C., King J.*, J. Org. Chem., **8**, 168 (1943).
71. *Drake N. L., Bronitsky J.*, J. Am. Chem. Soc., **52**, 3715 (1930).
72. *Drake N. L., Sweeney J. P.*, J. Am. Chem. Soc., **54**, 2059 (1932).
73. *Vioque E., del P. de la Maza M.*, Grasas Aceites, **8**, 19 (1957).
74. *Korshak V. V., Vinogradova S. V.*, Polyesters, B. J. Hazzard, Tr., Pergamon Press, Oxford, 1965.
75. *Коршак В. В., Фрунзе Т. М.*, Синтетические гетероцепные полиамиды, Изд. АН СССР, М., 1962.
76. *Jahn E. C.*, in «Wood Chemistry», Vol. 2, 2nd ed., L. E. Wise, E. C. Jahn, Eds., Reinhold, New York, 1952, Chap. 22, pp. 939—944.
77. Rev. Prod. Chim., **13**, 259 (1916).
78. U. S. Tariff Commission, Synthetic Organic Chemicals. United States Production and Sales, 1966, TC Publ. 248, Govt. Printing Office, Washington, D. C., **1968**, p. 58.
79. Oil, Paint, Drug Rep., April 1, 1968.
80. *Mayor Y.*, Rev. Chim. Ind. (Paris), **46**, 356 (1937); **47**, 3, 73 (1938).
81. *Florio P. A., Patel G. R.*, in «Encyclopedia of Chemical Technology», Vol. 14, 2nd ed., H. F. Mark, Chairman of the Editorial Board, Interscience, New York, 1967, pp. 356—373.
82. *Боуден Е.*, «Синтезы органических препаратов», сб. 1, ИЛ, М., 1949, стр. 525.
83. *Кларк Х. Т., Дэвис А. В.*, «Синтезы органических препаратов», сб. 1, ИЛ, М., 1949, стр. 522.
84. *Johnson E. I., Partington J. R.*, J. Chem. Soc., **1930**, 1510.
85. *Hahn A.*, пат. ФРГ 825838 (1951), C. A., **50**, 1077 (1956).
86. *Fisher W. W.*, Proc. Chem. Soc., **8**, 186 (1892).
87. *Wilhoit R. C., Shiao D.*, J. Chem. Eng. Data, **9**, 595 (1964).
88. *Wobbe D. E., Noyes W. A., Jr.*, J. Am. Chem. Soc., **48**, 2856 (1926).
89. *Lapidus G., Barton D., Yankwich P. E.*, J. Phys. Chem., **68**, 1863 (1964); **70**, 407, 1575, 3135 (1966).
90. *Lichty D. M.*, J. Phys. Chem., **11**, 225 (1907).
91. *Liler M.*, J. Chem. Soc., **1963**, 3106.
92. *Коршак В. В., Рогожин С. В.*, ДАН СССР, **76**, 539 (1951).
93. *Коршак В. В., Рогожин С. В.*, Доклады 7-й конференции по высокомолекулярным соединениям, **1952**, 11.

94. *Korshak V. V., Vinogradova S. V.*, Polyesters, B. J. Hazzard, Tr., Pergamon Press, London, 1965, Chap. 2, p. 25.
95. *Clark L. W.*, J. Phys. Chem., **70**, 1597 (1966).
96. *Haleem M. A., Yankwich P. E.*, J. Phys. Chem., **69**, 1729 (1965).
97. *Allmand A. J., Reeve L.*, J. Chem. Soc., **1926**, 2834.
98. *Кларк Х. Т., Дэвис А. В.*, «Синтезы органических препаратов», Сб. 1, ИЛ, М., 1949, стр. 563.
99. *Кенион Дж.*, «Синтезы органических препаратов», сб. 1, ИЛ, М., 1949, стр. 564.
100. *Staudinger H.*, Chem. Ber., **41**, 3563 (1908).
101. *Biltz H., Topp E.*, Chem. Ber., **46**, 1387 (1913).
102. *Wiezevich P. J.*, пат. США 2055617 (1936).
103. *Ellingboe E. K., Melby L. R.*, пат. США 2816140 (1957).
104. *Ellingboe E. K.*, пат. США 2816141 (1957).
105. *Леонов Б. Л.*, Орг. химич. пром., **5**, 489 (1938).
106. *Leicester F. D.*, пат. США 2193337 (1940).
107. *Beckham L. J.*, пат. США 2687433 (1954).
108. *Klapproth H.*, пат. ФРГ 1014095 (1957); С. А., **53**, 15992 (1959).
109. *Fay K.*, пат. ФРГ 1015420 (1957); С. А., **53**, 15992 (1959).
110. *Sweeney O. R.*, Iowa Eng. Exp. Sta. Bull., **73**, 7 (1924).
111. *Webber H. A.*, Iowa Eng. Exp. Sta. Bull., **118**, 55 (1934).
112. *Grangaard D. H.*, пат. США 2928868 (1960).
113. *Grangaard D. H.* пат. США 3008984 (1961).
114. *Ullman F.*, Enzyklopädie der technischen Chemie, 2nd ed., Vol. 8, Urban and Schwarzenberg, Berlin, 1931, p. 217—226.
115. *Othmer D. F., Royer R. H.*, Ind. Eng. Chem., **34**, 274 (1942).
116. *Othmer D. F., Jacobs J. J., Jr., Pabst A. C.*, Ind. Eng. Chem., **34**, 268 (1942).
117. *Othmer D. F., Gamer C. H., Jacobs J. J., Jr.*, Ind. Eng. Chem., **34**, 262 (1942).
118. *Price L. A., Gleim D. I.*, Proc. Pa. Acad. Sci., **26**, 45 (1952).
119. *Simpson G. S.*, пат. США 2057119 (1936).
120. *Bailey R. W.*, J. Appl. Chem., **4**, 549 (1954).
121. *Краснова А. П., Паршина Е. А., Сухановский С. И., Чудаков М. И.*, ЖПХ, **30**, 802 (1957).
122. *Салчинкин А. П.*, Труды Кубанского сельскохоз. института, **1959**, № 2, 220.
123. *Seymour K. M.*, J. Chem. Educ., **16**, 285 (1939).
124. *Обморнов Е. В., Каретник В. Г., Коптелов В. И., Досовицкая Н. А., Коптелова З. П., Масалова Г. П., Досовицкий Е. И., Островская В. Н.*, англ. пат. 1095100 (1967); С. А., **68**, 7495 (1958); пат. США 3531520 (1970).
125. *Kolsky G.*, пат. США 1446012 (1923).
126. *Mittasch A., Ball O.*, пат. США 1518597 (1925).
127. *Brooks M. J.*, пат. США 2322915 (1943).
128. *Fuchs G. H.*, пат. США 3536754 (1970).
129. *Stokes W. E., Burch W. E.*, пат. США 2257284 (1941).
130. *Soltzberg S.*, пат. США 2380196 (1945).
131. *Makay N.*, пат. США 2813121 (1957).
132. Герм. пат. 161512 (1903); Chem. Zentralbl., **1905**, II, 367.
133. *Баландин А. А., Фрейдлин Л. Х.*, ЖОХ, **6**, 868 (1936).
134. *Keimatsu S., Ikeda B.*, J. Pharm. Soc. Jap., **1915**, 399, 499; С. А., **9**, 2232 (1915).
135. *Laber G.*, in «Ullmans Enzyklopädie der technischen Chemie», Vol. 13, 3rd ed., W. Foerst, Ed., Urban and Schwarzenberg, Munich, 1962, pp. 51—56.
136. *Семенов В. М., Шагалов А. Ю., Астраханцев П. И.*, ЖПХ, **8**, 99 (1935).
137. *Condurache D.*, Rev. Chim. (Bucharest), **10**, 146 (1959).
138. *Enderli M.*, пат. США 2002342 (1935).
139. *Фрейдлин Л. Х.*, Орг. химич. пром., **3**, 681 (1937).
140. *Busse P.*, герм. пат. 742053 (1943). С. А., **40**, 901 (1946).
141. *Carlson E. J., Gilbert E. E.*, пат. США 3081345 (1963).
142. Голланд. заявка 6603748 (1966); С. А., **66**, 5183 (1967).
143. *Duroux J., Pichon L.*, франц. пат. 1487446 (1967); С. А.; **68**, 10082 (1968), пат. США 3549696 (1970).
144. Голланд. заявка 6608748 (1967); С. А., **67**, 6872 (1967).
145. *Brossard B. P., Boichard J., Gay M. L. M. J., Janin R. M. C., Pichon L. M. E.*, пат. США 3428675 (1969).
146. *Quilico A., Freri M.*, Gazz. Chim. Ital., **59**, 930 (1929).
147. *Казарновский С. Н.*, Орг. химич. пром., **2**, 3 (1936).
148. *Kakutani S., Tashiro T.*, Rep. Imp. Res. Inst. Osaka, **18**, 13 (1938).
149. *Abe T.*, японск. пат. 3609('50) (1950); С. А., **47**, 3340 (1953).
150. *Koike Y.*, японск. пат. 666('53) (1953); С. А., **48**, 2090 (1954).
151. *Matignon C., Faurholt C.*, C. R. Acad. Sci. (Paris), **179**, 271 (1924).
152. *Fenton D. M., Steinwand P. J.*, пат. США 3393136 (1968).
153. *Torgesen J. L., Strassburger J.*, Science, **146**, 53 (1964).
154. *Taylor J. K., Smith S. W.*, J. Res. Natl. Bur. Std. (U. S.), **63A**, 153 (1959).

155. *Richards R. E., Smith J. A. S.*, Trans. Faraday Soc., **47**, 1261 (1951).
156. *Itoh J., Kusaka R., Kiriyama R., Yabumoto S.*, J. Chem. Phys., **21**, 1895 (1953).
157. *Pringle G. E.*, Acta Crystallogr., **7**, 716 (1954).
158. *Dunitz J. D., Robertson J. M.*, J. Chem. Soc. **1947**, 142.
159. *Jeffrey G. A., Parry G. S.*, J. Chem. Soc., **1952**, 4864.
160. *Bellamy L. J., Pace R. J.*, Spectrochim. Acta, **19**, 435 (1963).
161. *Lorenzelli V., Alemagna A.*, C. R. Acad. Sci. (Paris), **256**, 3626 (1963).
162. *Marignan R.*, Bull. Soc. Chim. Fr., **1948**, 351.
163. *Weil A.*, C. R. Acad. Sci. (Paris), **238**, 576 (1954).
164. *Gerard N., Thrierr-Sorel A., Watelle-Marion G.*, C. R. Acad. Sci. (Paris), Ser. C, **262**, 733 (1966).
165. *Takagi S., Oomi S.*, J. Soc. Chem. Ind. Japan, **42**; Suppl. binding 302 (1939).
166. *Bell J.*, J. Chem. Soc., **1940**, 72.
167. *Hendricks S. B.*, Z. Kristallogr., **91**, 48 (1935).
168. *Cox E. G., Dougill M. W., Jeffrey G. A.*, J. Chem. Soc., **1952**, 4854.
169. *Strassburger J., Torgesen J. L.*, J. Res. Natl. Bur. Std. (U. S.), **67A**, 347 (1963).
170. *Murata H., Kawai K.*, J. Chem. Phys., **25**, 589 (1956).
171. *Noyes W. A., Jr., Wobbe D. E.*, J. Am. Chem. Soc., **48**, 1882 (1926).
172. *Miczynski Z. N.*, Monatsh. Chem., **7**, 258 (1886).
173. *Johnson J. D. A., Talbot A.*, J. Chem. Soc., **1950**, 1068.
174. *Ito K., Bernstein H. J.*, Can. J. Chem., **34**, 170 (1956).
175. *Wendlandt W. W., Hoiberg J. A.*, Anal. Chim. Acta, **28**, 506 (1963).
176. *Barnes H. T.*, in «International Critical Tables», Vol. 5, E. W. Washburn, Ed., McGraw-Hill, New York, 1929, p. 108.
177. *Van Dusen M. S.*, in «International Critical Tables», Vol. 5, E. W. Washburn, Ed., McGraw-Hill, New York, 1929, p. 216.
178. *Rogers M. T.*, J. Phys. Chem., **61**, 1442 (1957).
179. *Koppel M., Cahn M.*, Z. Anorg. Allg. Chem., **60**, 53 (1908).
180. *Anderson E.*, in «International Critical Tables», Vol. 5, E. W. Washburn, Ed., McGraw-Hill, New York, 1929, p. 148.
181. *Darken L. S.*, J. Am. Chem. Soc., **63**, 1007 (1941).
182. *Pinching G. D., Bates R. G.*, J. Res. Natl. Bur. Std. (U. S.), **40**, 405 (1948).
183. Federal Supply Classification, FSC 6810, «Oxalic Acid, Dihydrate, Technical», Spec. No. 0-0-690a, Govt. Printing Office, Washington, D. C., July 1, 1968.
184. American Chemical Society, Committee on Analytical Reagents, «Reagent Chemicals», 4th ed., American Chemical Society, Washington, D. C., 1968, p. 391.
185. U.K. At. Energ. Auth., Prod. Group PG Rep. **92(W)**, 1960.
186. *Fowler R. M., Bright H. A.*, J. Res. Natl. Bur. Std. (U.S.), **15**, 493 (1935).
187. *Laitinen H. A.*, Chemical Analysis, McGraw-Hill, New York, 1960, p. 366.
188. *Bates R. G., Wichers E.*, J. Res. Natl. Bur. Std. (U.S.), **59**, 9 (1957).
189. *Van Meurs N., Dahmen E. A. M. F.*, Anal. Chim. Acta, **21**, 10 (1959).
190. *Rumsey T. S., Noller C. H.*, J. Chromatogr., **24**, 325 (1966).
191. *Braun D., Geenen H.*, J. Chromatogr., **7**, 56 (1962).
192. *Pifferi P. G.*, Boll. Lab. Chim. Prov. (Bologna), **17**, 445 (1966).
193. *Kalbe H.*, Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem., **297**, 19 (1954).
194. *Seher A.*, Fette, Seifen, Anstrichm., **58**, 401 (1956).
195. *Sax N. I.*, Dangerous Properties of Industrial Materials, 3rd ed., Reinhold, New York, 1968, p. 987.
196. *Steere N. V.*, Ed., Handbook of Laboratory Safety, The Chemical Rubber Co., Cleveland, Ohio, 1967.
197. *Patty F. A., Irish D., Fassett D.*, Eds. Industrial Hygiene and Toxicology, 2nd ed., Wiley, New York, 1963, p. 1773.
198. *Carothers W. H., Arvin J. A., Dorough G. L.*, J. Am. Chem. Soc., **52**, 3292 (1930).
199. *Caldwell J. R., Reynolds D. D.*, пат. США 2720506 (1955).
200. *Magat E. E.*, пат. США 2831834 (1958).
201. *Sokolov L. B.*, J. Polym. Sci., **58**, 1253 (1962).
202. *Vogl O., Knight A. C.*, Macromolecules, **1**, 315 (1968).
203. *Bruck S. D.*, Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop., **2**, 119 (1963).
204. *Stamatoff G. S., Symons N. K. J.*, пат. США 3247168 (1966).
205. *Краснов Е. П., Соколов Л. Б., Полякова Т. А.*, Высокомолек. соед., **6**, 1244 (1965).
206. *Clark L. W.*, J. Phys. Chem., **67**, 138 (1963).
207. *Fraenkel G., Belford R. L., Yankwich P. E.*, J. Am. Chem. Soc., **76**, 15 (1954).
208. *Clark L. W.*, J. Phys. Chem., **64**, 41, 692 (1960); **68**, 3048 (1964).
209. *Norris J. F., Tucker H. F.*, J. Am. Chem. Soc., **55**, 4697 (1933).
210. *Hall G. A., Jr.*, J. Am. Chem. Soc., **71**, 2691 (1949).
211. *Fairclough R. A.*, J. Chem. Soc., **1938**, 1186.
212. *Pierce W. C., Morey G.*, J. Am. Chem. Soc., **54**, 467 (1932).
213. *Diels O., Wolf B.*, Chem. Ber., **39**, 689 (1906).
214. *Staudinger H., Ott E.*, Chem. Ber., **41**, 2208 (1908).

215. *Vogel A. I.*, J. Chem. Soc., **1927**, 1985.
216. *Boxer S. E.*, *Linstead R. P.*, J. Chem. Soc., **1931**, 740.
217. *Джонсон Дж. Р.*, «Органические реакции», т. 1, ИЛ, М., 1948, стр. 267.
218. *Conrad M.*, *Reinbach H.*, Chem. Ber., **35**, 1813 (1902).
219. *Коп А. Ч.*, *Холмс Х. Л.*, *Хаус Г. О.*, «Органические реакции» т. 9, ИЛ, М., 1959, стр. 125.
220. *Бергман Э. Д.*, *Гинзбург Д.*, *Паппо Р.*, «Органические реакции», т. 10, ИЛ, М., 1963, стр. 181.
221. *Welch K. N.*, J. Chem. Soc., **1930**, 257.
222. *Welch K. N.*, J. Chem. Soc., **1931**, 673.
223. *Conrad M.*, *Bischoff C. A.*, Justus Liebigs Ann. Chem., **204**, 126 (1880).
224. *Britton E. C.*, *Monroe E.*, пат. США 2373011 (1945).
225. *Ross A. A.*, *Bibbins F. E.*, Ind. Eng. Chem., **29**, 1341 (1937).
226. *Wenner W.*, in «Encyclopedia of Chemical Technology», Vol. 12, H. F. Mark, Chairman, Editorial Board, Interscience, Ney York, 1967, p. 854.
227. *Schwyzer J.*, Die Fabrikation pharmazeutisches und chemischtechnischer Produkte, Julius Springer, Berlin, 1931, p. 102.
228. *Вейнер Н.*, «Синтезы органических препаратов», сб. 2, ИЛ, М., 1949, стр. 309.
229. *Raecke B.*, пат. ФРГ 1185602 (1965); C.A., **62**, 9015 (1965).
230. *Raecke B.*, Angew. Chem., **76**, 892 (1964).
231. *Raecke B.*, пат. США 3359310 (1967).
232. *Asher T.*, Chem. Ber., **30**, 1023 (1897).
233. *Staudinger H.*, *Bereza S.*, Chem. Ber., **41**, 4461 (1908).
234. *Раха Ч.*, «Синтезы органических препаратов», сб. 5, ИЛ, М., 1954, стр. 19.
235. *Black R.*, *Shaw H.*, *Walker T. K.*, J. Chem. Soc., **1931**, 276.
236. *DePree D. O.*, *Eller W. R.*, пат. США 2852559 (1958).
237. *DePree D. O.*, *Closson R. D.*, J. Am. Chem. Soc., **80**, 2311 (1958).
238. *Bottaccio G.*, *Chinsoli G. P.*, Chem. Ind. (Milan), **1966**, 1457.
239. *Heuse O.*, *Boldt M.*, *Wirtz R.*, пат. США 3316162 (1967).
240. *Dixon J. K.*, пат. США 2553406 (1951).
241. *Dixon J. K.*, пат. США 2606917 (1952).
242. *Taguchi M.*, *Shoji S.*, пат. США 3417126 (1968).
243. *Krebaum L. J.*, пат. США 3055738 (1962).
244. *Levine P. L.*, *Johnson D. E.*, *Kranisch W. L.*, пат. США 3497546 (1970).
245. *Johnson D. E.*, *Levine P. L.*, *Kranisch W. L.*, пат. США 3541133 (1970).
246. *Morita K.*, *Hashimoto N.*, *Saraie T.*, пат. США 3502709 (1970).
247. *Dupré la Tour F.*, C.R. Acad. Sci. (Paris), **193**, 180 (1931).
248. *Goedkoop J. A.*, *MacGillavry C. H.*, Acta Crystallogr., **10**, 125 (1957).
249. *Hadži D.*, *Sheppard N.*, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A, **216**, 247 (1953).
250. *Lecomte J.*, C.R. Acad Sci. (Paris), **211**, 776 (1940).
251. *Ananthanarayanan V.*, Proc. Indian. Acad. Sci., Sect. A, **51**, 328 (1960).
252. *Taylor N. W.*, in «International Critical Tables», Vol. 4, E.W. Washburn, McGraw-Hill, New York, 1928, p. 251.
253. *Seidell A.*, Solubilities of Organic Compounds, 3rd ed., Vol. 2, Van Nostrand, New York, 1941, p. 168.
254. *Яхонтов В. Д.*, ЖПХ, **19**, 761 (1946).
255. *Biltz W.*, *Fischer W.*, *Wunnenberg E.*, Z. Phys. Chem. (Leipzig) [A], **151**, 25 (1930).
256. *Awberry J. H.*, in «International Critical Tables», Vol. 5, E.W. Washburn, Ed., McGraw-Hill, New York, 1929, p. 102.
257. *Seidell A.*, Solubilities of Organic Compounds, 3rd ed., Vol. 2, Van Nostrand, New York, 1941, p. 166.
258. *Das S. N.*, *Ives D. J. G.*, Proc. Chem. Soc., **1961**, 373.
259. *Hamer W. J.*, *Burton J. O.*, *Acree S. F.*, J. Res. Natl. Bur. Std. (U.S.), **24**, 269 (1940).
260. *Burton J. O.*, *Hamer W. J.*, *Acree S. F.*, J. Res. Natl. Bur. Std. (U.S.), **16**, 575 (1936).
261. *Gale R. H.*, *Lynch C. C.*, J. Am. Chem. Soc., **64**, 1153 (1942).
262. *Procházková V.*, *Beneš J.*, *Vereš K.*, J. Chromatogr., **21**, 402 (1966).
263. *Canvin D. T.*, Can. J. Biochem., **43**, 1281 (1965).
264. *Sharpless N. E.*, J. Chromatogr., **12**, 401 (1963).
265. *Petrowitz H. J.*, *Pastuska G.*, J. Chromatogr., **7**, 128 (1962).
266. *Davies C.*, *Hartley R. D.*, *Lawson G. J.*, J. Chromatogr., **18**, 47 (1965).
267. *Handler P.*, J. Biol. Chem., **161**, 53 (1945).
268. *Gruber C. M., Jr.*, *de Berardinis C.*, *Erf L. A.*, Arch. Int. Pharmacodyn., **79**, 461 (1949).
269. *Carothers W. H.*, *Arvin G. A.*, J. Am. Chem. Soc., **51**, 2560 (1929).
270. *Hagemeyer H. J.*, пат. США 3043808 (1962).
271. *Hopff H.*, *Griesshaber H.*, пат. США 2302321 (1942).
272. *Молдавский Б. Л.*, *Блинова М. В.*, Нефтехимия, **5**, 108 (1965).

273. *Физер Л. Ф., Мартин Е. Л.*, «Синтезы органических препаратов», сб. 2, ИЛ, М., 1949, стр. 56.
274. *Шрайнер Р. Л., Стрэк Х. К.*, «Синтезы органических препаратов», сб. 2, ИЛ, М., 1949, стр. 56.
275. *Кейзон Дж.* «Синтезы органических препаратов», сб. 3, ИЛ, М., 1952, стр. 459.
276. *Cason J., Reist E. J.*, J. Org. Chem., **23**, 1492 (1948).
277. *Джонсон У. С., Доб Г. Х.*, «Органические реакции», т. 6, ИЛ, М., 1953, стр. 7.
278. *Webel F.*, герм. пат. 441002 (1927); Chem. Zentralbl., **1927**, I 2138.
279. *Coons K. W.*, пат. США 2198153 (1940).
280. *Kise M. A., Wenner R. R.*, пат. США 2245404 (1941).
281. *Hahn J. H.* пат. США 2807532 (1957).
282. *Cass O. W.*, пат. США 2867628 (1959).
283. *Schulz A.*, франц. пат. 1360486 (1964).
284. *Craver A. E.*, пат. США 1491465 (1922).
285. *Jaeger A. O.*, пат. США 1844394 (1932).
286. *Bertsch J. A., Krause A. H.*, пат. США 1945175 (1934).
287. *Allen B. B., Wyatt B. W., Henze H. R.*, J. Am. Chem. Soc., **61**, 843 (1939).
288. *Ashida K.*, Mem. Inst. Ind. Res. Osaka Univ., **8**, 193 (1951).
289. *Фельдман И. Х., Троянова Е. С.*, ЖПХ, **16**, 15 (1943).
290. *Zenghelis C., Stathis C.*, C.R. Acad. Sci. (Paris), **206**, 682 (1938).
291. *Schmitz W.*, пат. ФРГ 1259869 (1968); C. A., **68**, 6595 (1968).
292. *Norris J. F., Cummings E. O.*, пат. США 1457791 (1923).
293. *Norris J. F., Cummings E. O.*, Ind. Eng., Chem., **17**, 305 (1925).
294. *Kyrides L. P., Bertsh J. A.*, пат. США 1927289 (1933).
295. *Condit P. C.*, пат. США 2537304 (1951).
296. *Yatani T. et al.*, японск. пат. 3679 ('54) (1954); C.A., **49**, 8332 (1955).
297. *Swann S., Jr., Wanderer K. H., Schaffer H. J., Streaker W. A.*, J. Electrochem. Soc., **96**, 353 (1949).
298. *Reid E. E.*, пат. США 2141406 (1938).
299. *Punnett E. B.*, пат. США 2370579 (1945).
300. *Harlay V.*, C.R. Acad. Sci. (Paris), **213**, 304 (1941).
301. Франц. пат. 971429 (1951).
302. *Schwenk E., Papa D., Whitman B., Ginsberg H. F.*, J. Org. Chem., **9**, 175 (1944).
303. *Campbell W. M.*, пат. США 2415414 (1947).
304. *Kurtz P.*, Justus Liebigs Ann. Chem., **572**, 52 (1951).
305. *Rogers A. O.*, пат. США 2415261 (1947).
306. *Gresham T. L.*, пат. США 2449988 (1948).
307. *Dean R. T., Hook E. O.*, пат. США 2351667 (1944).
308. *Reppe W.*, пат. США 2604490 (1952); англ. пат. 691424 (1953).
309. *Natta G., Pino P.*, пат. США 2851486 (1958).
310. *Pino P., Miglierina A., Pietra E.*, Gazz. Chim. Ital., **84**, 443 (1954).
311. *Reppe W., Albers H., Friederich H. H.*, пат. ФРГ 1040526 (1958); C. A., **55**, 6382 (1961).
312. *Scott S. I.*, пат. США 2436269 (1948).
313. *Weintraub L., Vitcha J. F., Limon R.*, Chem. Ind. (London), **1965**, 185.
314. *Lines C. B., Long R.*, Am. Chem. Soc., Div. Petrol. Chem. Preprints, **14**, No. 2, B159 (1969).
315. Бельг. пат. 445957 (1942); C.A., **39**, 712 (1945).
316. *Ebel F., Pyzik F.*, пат. США 2312468 (1943).
317. *Heinze H.*, пат. ФРГ 867688 (1953); C.A., **48**, 11487 (1954).
318. *Reppe W. et al.*, Justus Liebigs Ann. Chem., **596**, 107 (1955).
319. Англ. пат. 590310 (1947).
320. *Bludworth J. E., Jeffries S. B., Jr., Robeson M. O.*, канадск. пат. 450353 (1948); C.A., **42**, 8096 (1948).
321. *Toland W. G., Jr.* пат. США 2670370 (1954).
322. Герм. пат. 473262 (1926); C.A., **23**, 2989 (1929).
323. *Reppe W. et al.*, Justus Liebigs Ann. Chem., **596**, 179 (1955).
324. *Isham R. M.*, пат. США 2385518 (1945).
325. *Schmeidl K., Scherf K.*, пат. ФРГ 1183897 (1964); C.A., **62**, 6397 (1965).
326. *Isham R. M.*, пат. США 2420954 (1947).
327. *Fleming H. W.*, пат. США 2452741 (1948).
328. *Voss W., Knopp R.*, англ. пат. 927450 (1963); C.A., **59**, 11262 (1963).
329. *Takayama Y.*, пат. США 2338466 (1944).
330. *Dunlop A. P., Smith S.*, пат. США 2676186 (1954).
331. *Dietzel E., Gieseler K.*, пат. ФРГ 765011 (1951); C.A., **51**, 17985 (1957).
332. *Milas N.*, J. Am. Chem. Soc., **49**, 2005 (1927).
333 *Konecky M. S.*, пат. США 3100798 (1963).
334. *Schade H., Beckhaus F. W., Fiedler J.*, пат. ГДР 23813 (1962); C. A., **59**, 6258 (1963).
335. *Millidge A. F., Robson I. K. M., Elce A.*, англ. пат. 767290 (1957).

336. *Gilby R. F., Jr., Hoberg C. E.*, пат. США 2971010 (1961).
337. Голланд. заявка 6516174 (1966); C.A., **65**, 3752 (1966).
338. *Crosby G. W., Braunworth J. B.*, пат. США 2862028 (1958).
339. *Randall R. B., Benger M., Groocock C. M.*, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A, **165**, 432 (1938).
340. *Parker F. G., Fugassi J. P., Howard H. C.*, Ind. Eng. Chem., **47**, 1586 (1955).
341. *Grosskinsky O., Jüttner B.*, пат. ФРГ 1021349 (1957); C.A., **53**, 22845 (1959).
342. *Polly O. L.*, пат. США 2533620 (1950).
343. *Smith A. I.*, пат. США 2592964 (1952).
344. *Chafetz H., Patterson J. A.*, пат. США 2978473 (1961).
345. *Elkins I. D.*, пат. США 2851488 (1958).
346. *Молдавский Б. Л., Блинова М. В., Рудакова Р. И., Усманова М. Ш., Рубинштейн Е. И.*, ЖПХ, **32**, 2771 (1959).
347. *Chafetz H.*, пат. США 3036127 (1962).
348. *Brown A. C., Walker J.*, Justus Liebigs Ann. Chem., **261**, 107 (1891).
349. *Robertson J. B.*, J. Chem. Soc., **1925**, 2057.
350. *Fichter F., Heer J.*, Helv. Chim. Acta, **18**, 704 (1935).
351. *Glasstone S., Hickling A.*, Chem. Rev., **25**, 425 (1939).
352. *Eberson L.*, Acta Chem. Scand., **13**, 40 (1959).
353. *Kharasch M. S., Gladstone M. T.*, J. Am. Chem. Soc., **65**, 15 (1943).
354. *Kharasch M. S.*, пат. США 2426224 (1947).
355. *Sisido K., Kazama Y., Kodama H., Nozaki H.*, J. Am. Chem. Soc., **81**, 5817 (1959).
356. *Salmon-Legagneur F.*, Bull. Soc. Chim. Fr., **1956**, 411.
357. *Wynne E. A.*, Microchem. J., **5**, 175 (1961).
358. *Turi P.*, in «Encyclopedia of Chemical Technology», 2nd ed., Vol. 19, H. F. Mark, Chairman of the Editorial Board, Interscience, New York, 1969, pp. 134—150.
359. *Dupré la Tour F.*, C.R. Acad. Sci. (Paris), **191**, 1348 (1930).
360. *Rieck G. C.*, Rec. Trav. Chim. Rays-Bas, **63**, 170 (1944).
361. *Broadley J. S., Cruickshank D. W. J., Morrison J. D., Robertson J. M., Shearer H. M. M.*, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A, **251**, 441 (1959).
362. *Corish P. J., Davison W. H. T.*, J. Chem. Soc., **1955**, 2431.
363. *Shimanouchi T., Tsuobi M., Takenishi T., Iwata N.*, Spectrochim. Acta, **16**, 1328 (1960).
364. *Schurz J., Treiber E., Toplak H.*, Z. Elektrochem., **60**, 67 (1956).
365. *Bellamy L. J., Connelly B. R., Philpotts A. R., Williams R. L.*, Z. Elektrochem., **64**, 563 (1960).
366. *Dauben W. G., Epstein W. W.*, J. Org. Chem., **24**, 1595 (1959).
367. *Hadzi D., Novak A.*, Nuovo Cimento, **11**, Suppl. No. 3, 715 (1955).
368. *Davies M., Thomas G. H.*, Trans. Faraday Soc., **56**, 185 (1960).
369. *Seidell A.*, Solubilities of Organic Compounds, 3rd ed., Vol. **2**, Van Nostrand, New York, 1941, p. 230.
370. *Цинман А. И., Кузуб В. С.*, ЖПХ, 38, 1872 (1965).
371. *Новошинская Н. С., Ключников Н. Г.*, Изв. ВУЗов, Пищевая технология, **1966**, 36.
372. *Biltz W.*, Justus Liebigs Ann. Chem., **453**, 278 (1927).
373. *Marshall H., Bain D.*, J. Chem. Soc., **97**, 1074 (1910).
374. *Pinching G. D., Bates R. G.*, J. Res. Natl. Bur. Std. (U.S.), **45**, 444 (1950).
375. *Pinching G. D., Bates R. G.*, J. Res. Natl. Bur. Std. (U.S.), **45**, 322 (1950).
376. *Gane R., Ingold C. K.*, J. Chem. Soc., **1931**, 2153.
377. *Miyazaki S., Suhara Y., Kobayashi T.*, J. Chromatogr., **39**, 88 (1969).
378. *Smith A. I.*, Anal. Chem., **31**, 1621 (1959).
379. *Kinnory D. S., Takeda Y., Greenberg D. M.*, J. Biol. Chem., **212**, 379 (1955).
380. *Scott R. W.*, Anal. Chem., **27**, 367 (1955).
381. *Henbest H. B., Owen T. C.*, J. Chem. Soc., **1955**, 2968.
382. *Silverman L.*, Chemist-Analyst, **36**, 57 (1947).
383. *Forssman S.*, Acta Physiol. Scand., Suppl. No. **5**, 121 (1941).
384. *Friend V. L., Gold H.*, J. Am. Pharm. Ass., **36**, 50 (1947).
385. *Gardner W. H.*, Food Acidulants, Allied Chemical Corp., New York, 1966.
386. *Carothers W. H., Dorough G. L.*, J. Am. Chem. Soc., **52**, 711 (1930).
387. *Carothers W. H., Hill J. W.*, J. Am. Chem. Soc., **54**, 1559 (1932).
388. *Spanagel E. W., Carothers W. H.*, J. Am. Chem. Soc., **57**, 929 (1935).
389. *Dale J.*, J. Chem. Soc., **1965**, 72.
390. *Doak K. W., Campbell H. N.*, J. Polymer Sci., **18**, 215 (1955).
391. *Fuller C. S., et al.*, J. Am. Chem. Soc., **59**, 344 (1937); **61**, 2575 (1939); **64**, 154 (1942); J. Phys. Chem., **43**, 3-3 (1939).
392. *Davison W. H. T., Corish P. J.*, J. Chem. Soc., **1955**, 2428.
393. *Biggs B. S., Erickson R. H., Fuller C. S.*, Ind. Eng. Chem., **39**, 1090 (1947).
394. *Martello V., Giolitti V.*, Gazz. Chim. Ital., **85**, 1224 (1955).

395. *Коршак В. В., Фрунзе Т. М., Краснянская Е. А.*, Высокомолек. соед., **4**, 1761 (1962).
396. *Kagiya T., Izu M., Matsuda T., Fukui K.*, J. Polym. Sci., A-1, **5**, 15 (1967); Macromol. Syn., **3**, 29 (1968).
397. Chem. Eng. News, **48**(30), 50 (1970).
398. *Skraup S., Guggenheimer S.*, Chem. Ber., **58**, 2488 (1925).
399. *v. Auwers K., Schmidt M.*, Chem. Ber., **46**, 457 (1913).
400. *Марвел К. С., Тулей У. Ф.*, «Синтезы органических препаратов», сб. 1, ИЛ, М., 1949, стр. 173.
401. *Оттербахер Т. Дж.*, «Синтезы органических препаратов», сб. 1, ИЛ М., 1949, стр. 175.
402. *Парис Г., Берлинге Л., Годри Р.*, «Синтезы органических препаратов», сб. 9, ИЛ, М., 1959, стр. 17.
403. *English J., Jr., Dayan J. E.*, Org. Syn., **Coll. Vol. IV**, 499 (1963).
404. *Зильберман Е. Н., Кириллов А. И.*, ЖПХ, **30**, 960 (1957).
405. *McAllister S. H.*, пат. США 2193562 (1940).
406. *McAllister S. H.*, пат. США 2286559 (1942).
407. *McAllister S. H.*, пат. США 2285601 (1942).
408. *Boedtker E.*, J. Pharm. Chim., **15**, 225 (1932).
409. *Фальковский В. Б., Тюричева Т. А., Калмыкова Е. М., Львов С. В.*, Изв. ВУЗов, Химия и химич. технология, **6**, 344 (1963).
410. *Asaka M.*, Yuki Gosei Kagaku Kyokai Shi, **23**, 589 (1965); C.A., **63**, 8187 (1965).
411. *Bremner J. G. M., Stanley R. H., Jones D. G., Taylor A. W. C.*, пат. США 2389950 (1945).
412. *Ritter H., Zerweck W.*, пат. ФРГ 848038 (1952); C.A., **50**, 16840 (1956).
413. *Hrubesch A., Schlichting O.*, пат. ФРГ 887943 (1933); C.A., **52**, 13784 (1958).
414. *Pack W., Alsfeld M.*, герм. пат. 725741 (1942).
415. *Whetstone R. R.*, пат. США 2513766 (1950).
416. *Guest H. R., Stansbury H. A., Jr., Lykins H. F.*, англ. пат. 767416 (1957).
417. Англ. пат. 772410 (1957); C. A., **51**, 12970 (1957).
418. *v. Kutepow N., Himmele W., Class I.*, пат. ФРГ 1026297 (1958).
419. *Dupré la Tour F.*, C. R. Acad. Sci. (Paris), **194**, 622 (1932).
420. *MacGillavry C. H., Hoogschagen, Sixma F. L. J.*, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, **67**, 869 (1948).
421. *Wehrli M., Fichter R.*, Helv. Phys. Acta, **14**, 189 (1941).
422. *Wehrli M.*, Helv. Phys. Acta, **14**, 516 (1941).
423. *Perron R., Perichon J.*, Rev. Franç. Corps Gras, **12**, 381 (1965).
424. *Childers E., Struthers G. W.*, Anal. Chem., **27**, 737 (1955).
425. *Attané E. C., Doumani T. F.*, Ind. Eng. Chem., **41**, 2015 (1949).
426. *Jones I., Soper F. G.*, J. Chem. Soc., **1936**, 133.
427. *Marvel C. S., Rands R. D., Jr.*, J. Am. Chem. Soc., **72**, 2642 (1950).
428. *Rose W. C.*, J. Pharmacol., **24**, 147 (1924).
429. *Harding V. J., Nicholson T. F.*, J. Pharmacol., **42**, 373 (1931).
430. *Fuller C. S., Erickson C. L.*, J. Am. Chem. Soc., **59**, 344 (1937).
431. *Fuller C. S., Frosch C. J.*, J. Am. Chem. Soc., **61**, 2575 (1939).
432. *Fuller C. S., Frosch C. J., Pape N. R.*, J. Am. Chem. Soc., **64**, 154 (1942).
433. *Коршак В. В., Фрунзе Т. М.*, Изв. АН СССР, ОХН, **1955**, 934.
434. *Федотова О. Я., Закощиков С. А., Лосев И. П.*, Высокомолек. соед., **5**, 1671 (1963).
435. *Федотова О. Я., Лосев И. П., Закощиков С. А.*, Высокомолек. соед., **5**, 531 (1963).
436. *Федотова О. Я., Закощиков С. А., Лосев И. П., Находова Т. Р.*, Изв. ВУЗов, Химия и химич. технология, **9**, 764 (1966).
437. U. S. Tariff Commission, «Synthetic Organic Chemicals, United States Production and Sales, 1968», Govt. Printing Office, Washington, D. C., 1970.
438. Oil, Paint, Drug Rep., June 23, 1969, p. 9.
439. *Standish W. L., Abrams S. V.*, in «Encyclopedia of Chemical Technology», Vol. 1, 2nd ed., H. F. Mark, Chairman of the Editorial Board, Interscience, New York, 1963, pp. 405—421.
440. *Торпе Дж. Ф., Кон Дж. А. Р.*, «Синтезы органических препаратов», сб. 1, ИЛ, М., 1949, стр. 518.
441. *Neunhoeffer O., Paschke P.*, Chem. Ber., **72**, 919 (1939).
442. *Hill J. W.*, J. Am. Chem. Soc., **52**, 4110 (1930).
443. *Гуа П. С., Санкаран Д. К.*, «Синтезы органических препаратов», сб. 4, ИЛ, М., 1953, стр. 342.
444. *Мичович В. М.*, «Синтезы органических препаратов», сб. 2, ИЛ, М., 1949, стр. 578.
445. *Пинкни П. С.*, «Синтезы органических препаратов», сб. 2, ИЛ, М., 1949, стр. 297.
446. *Sheehan J. C., O'Neill R. C., White M. A.*, J. Am. Chem. Soc., **72**, 3376 (1950).
447. *Bailey W. J., Carpenter W. G.*, J. Org. Chem., **29**, 1252 (1964).

448. *Фрейдлин Х. Н., Женодарова С. М., Чукур А. П., Фомина Н. В.*, ЖОХ, **32**, 792 (1962).
449. *Фрейдлин Х. Н., Адамов А. А., Зайцев П. М.*, ЖОрХ, **1**, 666 (1965).
450. *Исагулянц В. И., Маркосян Е. Л.*, ЖПХ, **35**, 2109 (1962).
451. *Винокуров Д. М., Хайкина М. Б.*, Изв. ВУЗов, Химия и химич. технология, **6**, 83 (1963).
452. Англ. пат. 1038460 (1966).
453. *Coffman D. D., Berchet G. J., Peterson W. R., Spanagel E. W.*, J. Polym. Sci., **2**, 306 (1947).
454. *Brown C. J.*, Acta Crystallogr., **21**, 185 (1966).
455. Chem, Week, **89** (5), 83 (1961).
456. *Эмануэль Н. М., Денисов Е. Т., Майзус З. К.*, Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе, «Наука», М., 1965.
457. *Березин И. В., Денисов Е. Т., Эмануэль Н. М.*, Окисление циклогексана, Изд. МГУ, М., 1962.
458. *Фурман М. С. и др.*, Производство циклогексанона и адипиновой кислоты, «Химия», М., 1967.
459. *Miller S. A.*, Chem. Process Eng., **50**, 63 (1969).
460. *Loder D. J.*, пат. США 2223494 (1940).
461. *Loder D. J.*, пат. США 2321551 (1943).
462. *Ota N., Tezuka T.*, J. Chem. Soc. Jap. Ind. Chem. Sect., **57**, 641, 723, 725 (1954); **58**, 680 (1955).
463. *Cates H. L., Jr., Penderson J. O., Wheatcroft R. W., Stiles A. B.*, пат. США 2851496 (1958).
464. *Rouchard J., Mulkay P.*, Bull. Soc. Chim. Belg., **76**, 579 (1967).
465. *Schmitt G. J., Pisanchyn J., Chapman W. F.*, пат. США 3334141 (1967).
466. *Raley J. H., Rust F. F.*, пат. США 2391740 (1945).
467. *Dewhurst H. A.*, J. Phys. Chem., **63**, 813 (1959).
468. *Restaino A. J., Hornbeck R. F.*, пат. США 3368955 (1968).
469. *Kuiper B. E.*, пат. США 3035092 (1962).
470. *Gardner C., Prescott J. F., New R. G. A.*, пат. США 3428690 (1969).
471. *Ishimoto S., Sasano T., Kawamura K.*, Ind. Eng. Chem., Process Des. Develop., **7**, 469 (1968).
472. *Фурман М. С., Липес В. В., Гольтяева Н. А.*, Информ. сообщ. гос. научно-исслед. и проектного института азотной промышленности, Пром. орг. синтез, **1966**, № 17, ч. 1, 21—30.
473. *Schulz J. G. D., Whitaker A. C.*, пат. США 3340304 (1967).
474. *Hamblet C. H., Chance F. S.*, пат. США 2557281 (1951).
475. *Schueler A. P., Wolff F. A.*, пат. США 2825742 (1958).
476. Англ. пат. 776803 (1957).
477. Англ. пат. 633354 (1949).
478. *Hamblet C. H., McAlevy A.*, пат. США 2439513 (1948).
479. *Pritzkow W., Müller K. A.*, Chem. Ber., **89**, 2321 (1956).
480. *Duynstee E. F. J., Hennekens L. J. P.*, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, **89**, 769 (1970).
481. *Goldbeck M., Jr., Johnson F. C.*, пат. США 2703331 (1955).
482. *Porter F., Cosby J. N.*, пат. США 2565087 (1951).
483. *Dougherty C. F., Jr., Chapman C. C.*, пат. США 2615921 (1952).
484. *Cyphers A. D., Jr., Gruber A. A.*, пат. США 2870203 (1959).
485. *Crouch W. W., Hillyer J. C.*, пат. США 2931834 (1960).
486. *Simon W., Waldmann H. J., Plauth E.*, пат. США 2938924 (1960).
487. *Chapman R. D., Campbell C. R., Johnson R.*, пат. США 3023238 (1962).
488. *Steeman J. W. M.*, пат. США 3047629 (1962).
489. *Brierley C., Robson N. S., Ruddell J. C., Webster F. G.*, англ. пат. 914510 (1963).
490. *Simon W., Waldmann H. J., Melan R., Plauth E.*, пат. США 3093686 (1963).
491. *Fox S. N., Colton J. W.*, пат. США 3109864 (1963).
492. *Buck A.*, пат. США 3119873 (1964).
493. *Hogeman W. B.*, франц. пат. 1369683 (1964).
494. *Hogeman W. B.*, франц. пат. 1369684 (1964).
495. *Hogeman W. B.*, франц. пат. 1369685 (1964).
496. *Lemetre G., Orlandi R., Alberto C.*, пат. США 3161476 (1964).
497. *Waldmann H. J., Hoffmann H.*, пат. США 3179699 (1965).
498. *Hogeman W. B.*, пат. США 3260742 (1966).
499. *Hogeman W. B.*, пат. США 3260743 (1966).
500. *Seddon W. L.*, пат. США 3274254 (1966).
501. *Steeman J. W. M., v. d. Hoff J. P. H.*, пат. США 3316302 (1967).
502. *Gardner C., Prescott J. F.*, англ. пат. 1077374 (1967).
503. *Ciborowski S. M., Balcerzak K. Z.*, пат. США 3349007 (1967).
504. *Bonfield J. H., Sogn A. W.*, пат. США 3350444 (1967).
505. *Arthur W. J., Scott L. S.*, пат. США 3365490 (1968).
506. *Gardner C., Prescott J. F.*, пат. США 3365491 (1968).

507. *Pounder A., Sykens W. F.*, пат. США 3467701 (1969).
508. *Pugi K.*, пат. США 3530185 (1970).
509. *Luther M., Dietrich W.*, пат. США 1931501 (1933).
510. *Hellthaler T., Peter E.*, пат. США 1947989 (1934).
511. Франц. пат. 1166679 (1958); С. А., **55**, 378 (1961).
512. *Башкиров А. Н., Камзолкин В. В., Сокова К. М., Андреева Т. П.*, ДАН СССР, **118**, 149 (1958).
513. *Башкиров А. Н., Пал С.*, ДАН СССР, **128**, 1175 (1959).
514. *Башкиров А. Н., Кистанова А. И.*, ДАН СССР, **131**, 827 (1960).
515. Chem. Eng. News, **44** (23), 17 (1966).
516. *J. Commer. (N. Y.), Feb. 27, 1969, p. 6.*
517. Франц. пат. 1351666 (1964); С.А., **61**, 8195 (1964).
518. Голланд. пат. 288365 (1965); С.А., **63**, 9819 (1965).
519. *Feder J. B., Carroll J. H.*, пат. США 3239552 (1966).
520. *Winnick C. N.*, пат. США 3243449 (1966).
521. *Helbig J. E., Nelsen D. O., Pennington R. E., Satterfield I. J.*, пат. США 3232704 (1966).
522. *Olenberg H., Kantrowitz L.*, пат. США 3240820 (1966).
523. *Steeman J. W. M., v. d. Hoff J. P. H.*, пат. США 3287423 (1966).
524. *Becker M.*, пат. США 3317581 (1967).
525. *Olenberg H.*, пат. США 3324186 (1967).
526. *Nelsen D. O., Pennington R. E., Satterfield I. J., Motley J. E., Spielman M.*, пат. США 3336390 (1967).
527. *Steeman J. W. H., v. d. Hoff J. P. H.*, пат. США 3350465 (1967).
528. *Russell J. L., Olenberg H.*, пат. США 3420897 (1969).
529. *Russell J. L., Becker M.*, пат. США 3438726 (1969).
530. *Brunie J. C., Crenne N.*, пат. США 3479394 (1969).
531. *Olenberg H., Feder J. B.*, пат. США 3492355 (1970).
532. *Russell J. L.*, пат. США 3497544 (1970).
533. *Alagy J., Defoor F., Frankowiak S.*, пат. США 3510530 (1970).
534. *Clark M. M.*, пат. США 2613219 (1952).
535. *Эллис Б. А.*, «Синтезы органических препаратов», сб. 1, ИЛ, М., 1949, стр. 15.
536. *Lindsay A. F.*, Chem. Eng. Sci. Spec. Suppl., **3**, 78 (1954).
537. *Godt H. C., Jr., Quinn J. F.*, J. Am. Chem. Soc., **78**, 1461 (1956).
538. *Van Asselt W. J., Van Krevelen D. W.*, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, **82**, 51 (1963).
539. *Godt H. C., Jr.*, пат. США 2881215 (1959).
540. *Riedel J. D.*, англ. пат. 265959 (1927).
541. Герм. пат. 473960 (1926); С.А., **23**, 2988 (1929).
542. *Schrauth W.*, пат. США 1921101 (1933).
543. *Perkins R. P., Dietzler A. J.*, пат. США 1960211 (1934).
544. *Harrison E., Woolley J. M., May R.*, англ. пат. 572260 (1945).
545. *Gut G., v. Falkenstein R., Guyer A.*, Chimia, **19**, 581 (1965).
546. *Jeffers F. G., Webster F. G.*, англ. пат. 756679 (1956).
547. *Jeffers F. G.*, пат. США 2791566 (1957).
548. *Brubaker D. W., Danly D. E.*, бельг. пат. 609530 (1962); С.А., **58**, 1373 (1963).
549. *Brubaker D. W., Danly D. E.*, бельг. пат. 619290 (1962); С.А., **59**, 1135 (1963).
550. *Leyshon D. M., Stewart J.*, англ. пат. 937547 (1963).
551. *v. d. Berg P. J.*, пат. США 3106450 (1963).
552. Бельг. пат. 635677 (1964); С.А., **61**, 12976 (1964).
553. *Johnson R., Campbell C. R.*, пат. США 3148210 (1964).
554. *Leyshon D. M., Stewart J.*, пат. США 3161603 (1964).
555. *Brubaker D. W., Danly D. E.*, пат. США 3186952 (1965).
556. Голланд. заявка 6600039 (1966); С.А., **65**, 16868 (1966).
557. *Connolly J. M., Lowery C. J.*, пат. США 3459512 (1969).
558. *Brown G. P., Jr., Crowley E. I., Franke N. W.*, пат. США 2831024 (1958).
559. *Kamlet J.*, пат. США 2844626 (1958).
560. *Haarer E., Plass R., Hornberger P.*, пат. ФРГ 1159423 (1963).
561. *Fuchs J. J.*, пат. США 3112340 (1963).
562. *White J. O.*, пат. США 3076026 (1963).
563. *White J. O.*, пат. США 3170952 (1965).
564. Англ. пат. 908757 (1962).
565. *Hannin J., Baumgartner P.*, франц. пат. 1376479 (1964).
566. *Зильберман Е. Н., Суворова С. Н., Смолян З. С.*, ЖПХ, **29**, 621 (1956).
567. *Зильберман Е. Н., Чернышева Н. М.*, Труды по химии и химич. технологии, **1**, 684 (1958).
568. *Putnik J.*, Chem. Listy, **41**, 135 (1947).
569. *Лубяницкий И. Я., Минати Р. В., Фурман М. С.*, Хим. пром. (Киев), **1960**, 453.
570. *Лубяницкий И. Я., Минати Р. В., Фурман М. С.*, Хим. пром. (Киев), **1960**, 529.

571. *Лубяницкий И. Я., Костилев Г. И., Фурман М. С.*, Хим. пром. (Киев), **1960**, 533.
572. *Гольдман А. М., Зайцев А. И., Костилев Г. И., Лахманчук Л. С., Лубяницкий И. Я., Преображенский В. А., Фурман М. С.*, Хим. пром. (Киев), **1962**, 323.
573. *Гольдман А. М., Костилев Г. И., Лубяницкий И. Я., Минати Р. В., Преображенский В. А., Седова С. М., Трубникова В. И., Фурман М. С.*, Полупродукты для синтеза полиамидов, **1963**, 17.
574. *Лубяницкий И. Я.*, ЖПХ, **36**, 860 (1963).
575. *Aronow A. H.*, пат. США 2191786 (1940).
576. *Olin J. F.*, пат. США 2244849 (1941).
577. *McAllister S. H.*, англ. пат. 540004 (1941).
578. *Cavanaugh R. M.*, пат. США 2291211 (1942).
579. *Meier G.*, пат. США 2300955 (1942).
580. *Zellner C. N.*, пат. США 2323861 (1943).
581. *Harrison E., May R.*, англ. пат. 567525 (1945).
582. *Doumani T. F., Coe C. S., Attané E. C., Jr.*, пат. США 2459690 (1949).
583. *Hamblet C. H., McAlvey A.*, пат. США 2557282 (1951).
584. Англ. пат. 738393 (1955).
585. *Hamblet C. H., Hanson D. B.*, пат. США 2750415 (1956).
586. *O'Hara J. B.*, пат. США 2789136 (1957).
587. Бельг. пат. 627356 (963).
588. *Baxter W. N.*, пат. США 3139423 (1964).
589. *Drimus I., Velea I., Matasa C. G., Cristescu I. C.*, пат. США 3173961 (1965).
590. *Sampson O. A., Jr.*, франц. пат. 1400649 (1965); C.A., **63**, 11367 (1965).
591. Голланд. заявка 6413619 (1965); C.A., **63**, 17906 (1965).
592. *Riegelbauer G., Wegerich A., Kuerringer A., Haarer E.*, бельг. пат. 660937 (1965); C.A., **64**, 1966 (1966).
593. Франц. пат. 1490179 (1967); C.A., **68**, 7495 (1968).
594. *Sampson O. A., Jr.*, пат. США 3359308 (1967).
595. *Gardner C., Peace R.*, англ. пат. 1107424 (1968).
596. *Brossard B. P.*, пат. США 3376337 (1968).
597. *Ellingboe E. K., Kirby J. E.*, пат. США 2196357 (1940).
598. *Olin J. F., Fritsch F. P.*, пат. США 2226357 (1940).
599. *Parant A., Kapron J.*, франц. пат. 981609 (1951).
600. *Carter M. G. R., New R. G. A., Youle P. V.*, англ. пат. 1068905 (1967).
601. *Dietzel E., Gieseler K.*, пат. ФРГ 765011 (1951); C.A., **51**, 17985 (1957).
602. *Rumscheidt K.*, пат. ФРГ 767846 (1954); C.A., **49**, 11693 (1955).
603. *Morita M.*, японск. пат. 6506 (1962); C.A., **59**, 13797 (1963).
604. *Fuchs J. J.*, пат. США 3125600 (1964).
605. *Matsumoto M., Maruse Y., Yamazaki I.*, японск. пат. 4371 (1961); C.A., **58**, 10084 (1963).
606. *Isard A., Weiss F.*, франц. пат. 1400437 (1965); C. A., **63**, 9819 (1965).
607. Голланд. заявка 6601148 (1966); C. A., **65**, 13550 (1966).
608. *Kögler F.*, пат. ФРГ 854507 (1952).
609. *Ellingboe E. K.*, пат. США 2228261 (1941).
610. *Cavanaugh R. M., Nagle W. M.*, пат. США 2343534 (1944).
611. *Benning A., Grosskinsky O.*, пат. США 3173947 (1965).
612. *Davis D. D.*, пат. США 3306932 (1967); голланд. заявка 6412492 (1965).
613. Англ. пат. 738808 (1955).
614. *Carter R. H.*, бельг. пат. 613853 (1962); C.A., **58**, 3320 (1963).
615. *Golden R. L.*, бельг. пат. 614548 (1962); C.A., **59**, 2653 (1963).
616. *Russell J. L., Golden R. L.*, бельг. пат. 614820 (1962); C.A., **59**, 2652 (1963).
617. *Lidov R. E.*, пат. США 3361806 (1968).
618. *Rindtorff E., Ester W., Sommer A.*, пат. ФРГ 1020021 (1957); C.A., **54**, 1363 (1960).
619. *Фурман М. С., Гольдман А. М., Олевский В. М., Ручинский В. Р.*, Хим. пром. (Киев), **1960**, 265.
620. *Yamaguchi T., Ohta N., Ishiwata Y., Takehara M., Tanaka M.*, Kôgyô Kagaku Zasshi, **66**, 44 (1963) C.A., **59**, 6246 (1963).
621. Пат. ФРГ 854505 (1952); C.A., **50**, 16841 (1956).
622. *Schulz J. G. D., Whitaker A. C.*, пат. США 3390174 (1968).
623. *Loder D. J.*, пат. США 2223493 (1940).
624. Франц. пат. 1365852 (1964).
625. *Duncanson L. A., Lawley H. G.*, пат. США 3361807 (1968).
626. Голланд. заявка 6415031 (1965); C. A., **63**, 17932 (1965).
627. *Wadsworth F. T.*, пат. США 2589648 (1952).
628. *Gallo S. G., Morrell C. E.*, пат. США 2675407 (1954).
629. Англ. пат. 941662 (1963).
630. *Lidov R. E.*, франц. пат. 1350622 (1964).

631. *Barker R. S., Cohen M. A.*, пат. США 3234271 (1966).
632. Франц. пат. 1488079 (1967); C.A., **68**, 6595 (1968).
633. *Kollar J.*, англ. пат. 1007987 (1965).
634. *Kollar J.*, пат. США 3231608 (1966).
635. *Drossbach O.*, пат. США 2285914 (1942).
636. Англ. пат. 806660 (1958).
637. Англ. пат. 870105 (1961).
638. *Mock G. H.*, бельг. пат. 615895 (1962); C.A., **58**, 11222 (1963).
639. *Golden R. L., Russell J. L., Lidov R. E.*, бельг. пат. 616101 (1962).
640. *Lidov R. E.*, бельг. пат. 616102 (1962).
641. *Russell J. L., Winnick C. N.*, франц. пат. 1330137 (1963).
642. Англ. пат. 939798 (1963).
643. Англ. пат. 956779 (1964).
644. Англ. пат. 956780 (1964).
645. *Golden R. L.*, бельг. пат. 661117 (1965).
646. *Carter R. H.*, пат. США 3207783 (1965).
647. *Jaffe F.*, пат. США 3383413 (1968).
648. *Tanaka K., Honda M., Inoue G.*, Kôgyô Kagaku Zasshi, **72**, 2587 (1969); C.A., **72** (19), 296 (1970) Abstr. No. 99953; idem., **72**, 2590 (1969); C.A., **72** (19), 283 (1970) Abstr. No. 99815r.
649. *Березин И. В., Дзантиев Б. Г., Казанская Н. Ф., Синочкина Л. Н., Эмануэль Н. М.*, ЖФХ, **31**, 554 (1957).
650. *Липес В. В., Казанцева Л. К., Гольтяева Н. А., Фурман М. С.*, Хим. пром. (Киев), **1964** (9), 688.
651. *Tinker H. B.*, J. Catal., **19**, 237 (1970).
652. Англ. пат. 935029 (1963).
653. *Winnick C. N., Rudoff S.*, бельг. пат. 629240 (1963).
654. Голланд. заявка 6413762 (1965); C.A., **63**, 17906 (1965).
655. *Koenig K. H.*, пат. США 3277168 (1966).
656. Голланд. заявка 6410476 (1965); C.A., **63**, 11731 (1965).
657. *Flemming W., Speer W.*, пат. США 2005183 (1935).
658. *Lee D. D., Sparacino C.*, пат. США 2511475 (1950).
659. *Amend W. J.*, пат. США 2316543 (1943).
660. *Buxbaum L. H.*, Justus Liebigs Ann. Chem., **706**, 81 (1967).
661. *Winnick C. N.*, франц. пат. 1356221 (1964).
662. *Pritzkow W.*, Chem. Ber., **87**, 1668 (1954).
663. *Brown N., Hartig M. J., Roedel M. J., Anderson A. W., Schweitzer C. E.*, J. Am. Chem. Soc., 77, 1756 (1955).
664. *Sugerman G., Kollar J.*, пат. США 3405173 (1968).
665. *Sugerman G., Kollar J.*, пат. США 3405174 (1968).
666. *Crisp E. T., Whitfield G. H.*, англ. пат. 824116 (1959).
667. *Prückner H.*, пат. США 2341288 (1944).
668. *Ohashi K., Mizutani K.*, J. Soc Chem. Ind. Japan, **44**, 840 (1941).
669. *Мачинская И. В., Веселовская Т. К.*, ЖПХ, **17**, 377 (1944).
670. *Speer W.*, пат. ФРГ 767813 (1953); C.A., **49**, 11693 (1955).
671. *Червинский К. А., Карбан В. И.*, Укр. хим. ж., **28**, 198 (1962).
672. *Иванов В. П., Фурман М. С., Шестакова А. Д., Арест-Якубович И. Л.*, Информ. сообщ. гос. научно-исслед. и проектного института азотной промышленности, Пром. орг. синтез, № 17, ч. 1, 5 (1966).
673. *Brehm A.*, Z. Phys. Chem. (Leipzig), **221**, 1 (1962).
674. *Yasui E., Kawaguchi T., Matsubara T., Hisanaga N.*, пат. США 3513194 (1970).
675. *Wallace T. J., Schriesheim A.*, пат. США 3356722 (1967).
676. *Hoot W. F., Kobe K. A.*, Ind. Eng. Chem., **47**, 782 (1955).
677. *Karl A.*, пат. ФРГ 1012296 (1957).
678. *Minisci F., Quilico A.*, Atti Accad. Naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. Fis., Mat. Nat., **31**, 357 (1961); C.A., **58**, 2380 (1963).
679. *Quilico A., Minisci F., Belvedere G., Cecere M.*, бельг. пат. 611138 (1961); C.A., **57**, 14965 (1962).
680. Итал. пат. 640919 (1962); C. A., **59**, 11290 (1963).
681. *Minisci F., Belvedere G., Quilico A.*, франц. пат. 1369857 (1964); C.A., **62**, 448 (1965).
682. *Doumani T. F., Coe C. S., Attané E. C.*, пат. США 2465984 (1949).
683. *Kenyon W. O., Heyl G. V.*, пат. США 2298387 (1942).
684. *Minisci F., Belvedere G., Cecere M., Quilico A.*, пат. США 3444194 (1969).
685. *Денисов Е. Т., Эмануэль Н. М.*, ЖФХ, **31**, 1266 (1957).
686. *Ciborowski S.*, J. Phys. Chem., **67**, 1375 (1963).
687. *Lachowicz D. R., Simmons T. S., Kreuz K. L.*, пат. США 3466326 (1969).
688. *Kögler F.*, пат. ФРГ 848805 (1952); C.A., **50**, 10127 (1956).
689. *Kögler F.*, пат. ФРГ 871601 (1953).
690. *Bonfield J. H., Belden R. H.*, франц. пат. 1347525 (1963).

691. Англ. пат. 722155 (1955).
692. *Nebe E., Boehm O.*, пат. США 2719172 (1955).
693. *Hoberg C. E., Phibbs M. K.*, пат. США 2971010 (1961).
694. *Campbell C. R., Hicks J. J., Jr., Johnson R.*, франц. пат. 1316914 (1963).
695. *Campbell C. R., Johnson R.*, пат. США 3180878 (1965).
696. *Campbell C. R., Johnson R.*, пат. США 3359283 (1967).
697. *Bonfield J. H., Belden R. H.*, пат. США 3290369 (1966).
698. Голланд. заявка 6406890 (1964); C. A., **62**, 13050 (1965).
699. *Hines R. A.*, пат. США 2776990 (1957).
700. *Hay R. G., Hazen S. M.*, пат. США 2804475 (1957).
701. *Крючков Б. С., Серафимов Л. А., Стрелец И. П., Голинец Ю. Ф., Львов С. В.*, Химическая технология топлив и масел, 9 (4), 6 (1964).
702. *Крючков Б. С., Серафимов Л. А., Голинец Ю. Ф., Стрелец И. П., Львов С. В.*, авт. свид. СССР 167860 (1965).
703. Англ. пат. 982751 (1965).
704. *Danly D. E., Whitesell G. L.*, пат. США 3329712 (1967).
705. *Danly D. E.*, франц. пат. 1374694 (1964).
706. *Sciance C. T., Scott L. S.*, пат. США 3338959 (1967).
707. *Hamblet C. H., Gee R. E.*, пат. США 2713067 (1955).
708. Англ. пат. 733968 (1955).
709. *Bende F., Vollinger H., Pohl K.*, пат. США 3476804 (1969).
710. *Vollinger H., Pohl K., Bende F.*, пат. США 3476805 (1969).
711. Англ. пат. 745063 (1956).
712. *Clark W. B., Gee R. E.*, пат. США 2813122 (1957).
713. *Raynes M.*, пат. США 3102908 (1963).
714. Англ. пат. 874407 (1961).
715. *Stamicarbon N. V.*, голланд. пат. 93024 (1969); C. A., **55**, 5351 (1961).
716. Голланд. заявка 6411575 (1965); C.A., **63**, 17907 (1965).
717. Англ. пат. 745034 (1956).
718. *Clasper M., Haslam J.*, Analyst (London), **74**, 224 (1949).
719. *Wise W. S.*, Analyst (London), **75**, 219 (1950).
720. *Haslam J., Clasper M.*, Analyst (London), **75**, 688 (1950).
721. *Becke F., Flemming W., Speer W., Woerner A.*, пат. ФРГ 868901 (1953); C. A., 48, 11487 (1954).
722. *Wilkes J. B.*, пат. США 3433830 (1969).
723. *Webster F. G., Sutherland D. J.*, пат. США 3445512 (1969).
724. *Michaels A. S., Colville A. R., Jr.*, J. Phys. Chem., **64**, 13 (1960).
725. *Michaels A. S., Tausch F. W., Jr.*, J. Phys. Chem., **65**, 1730 (1961).
726. *Bailey P. S.*, J. Org. Chem., **22**, 1548 (1957).
727. *Bailey P. S.*, Ind. Eng. Chem., **50**, 993 (1958).
728. *Bailey P. S.*, пат. США 3238250 (1966).
729. Англ. пат. 971670 (1964).
730. *Fremery M. I., Fields E. K.*, J. Org. Chem., 28, 2537 (1963).
731. *Fremery M. I., Fields E. K.*, пат. США 3284492 (1966).
732. *Меняйло А. Т., Покровская И. Е., Яковлева А. К.*, Нефтехимия, **7**, 70 (1967).
733. *Frank S., Feldman A. M.*, пат. США 3026353 (1962).
734. *Clingman W. H., Jr.*, пат. США 2849484 (1958).
735. *Mareš F., Roček J., Sicher J.*, Collect. Czech. Chem. Commun., **26**, 2355 (1961).
736. *Roček J., Riehl A.*, J. Org. Chem., **32**, 3569 (1967).
737. *Farrar M. W.*, J. Org. Chem., 22, 1708 (1957).
738. *Farrar M. W.*, пат. США 2938051 (1960).
739. *Weiss F., Modiano J., Lakodey A.*, франц. заявка 86281 (1966); C. A., **65**, 10497 (1966).
740. *Weiss F., Modiano J., Lakodey A.*, пат. США 3404179 (1968).
741. Бельг. пат. 638178 (1964); C. A., **63**, 16219 (1965).
742. *Marrian S. F., Marin M.*, пат. США 3427350 (1969).
743. Англ. пат. 765536 (1957).
744. *Oberrauch H.*, пат. ФРГ 1021347 (1957); C. A., **54**, 1322 (1960).
745. *Hirao I., Fujimoto T., Onizuka T., Maruyama M.*, Kôgyô Kagaku Zasshi, **65**, 1004 (1962); C. A., 58, 4413 (1963).
746. *Reppe W., v. Kutepow N., Morsch W., Hornberger P.*, пат. ФРГ 948151 (1956); C. A., **52**, 18221 (1958).
747. *Reppe W., Friederich H., v. Kutepow N., Morsch W.*, пат. США 2729651 (1956).
748. *Reppe W., Kröper H., Pistor H. J., Weissbarth O.*, Justus Liebigs Ann. Chem., **582**, 87 (1953).
749. Англ. пат. 742038 (1955).
750. *Bhattacharyya S. K., Nandi D. K.*, Ind. Eng. Chem., **51**, 143 (1959).
751. *Hines R. A.*, пат. США 2809991 (1957).
752. *Имянитов Н. С., Куваев Б. Е., Рудковский Д. М.*, ЖПХ, 38, 2558 (1965).
753. *Имянитов Н. С., Рудковский Д. М.*, ЖОрХ, **2**, 231 (1966).

754. *Рудковский Д. М., Имянитов Н. С.*, англ. пат. 1092694 (1967); С. А., **69**, 3298 (1968).
755. *Рудковский Д. М., Имянитов Н. С.*, пат. США 3481975 (1969).
756. *Hasek R. H., Elam E. U.*, пат. США 2801263 (1957).
757. *Arevalo M. I., Canut M. L.*, Bol. Real Soc. Espan. Hist. Nat., Secc. Geol., **59**, 37 (1961); C. A., **56**, 2400 (1962).
758. *MacGillavry C. H.*, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, **60**, 605 (1941).
759. *Morrison J. D., Robertson J. M.*, J. Chem. Soc., **1949**, 987.
760. *Housty J.*, Bull. Soc. Chim. Fr., **1967**, 273.
761. *Amoros J. L., Canut M. L., Neira E.*, Proc. Roy. Soc (London) A, **285**, 370 (1965).
762. *Lassiter J. T.*, пат. США 3459798 (1969).
763. *Steigman J., Iasi R. D., Lilenfeld H., Sussman D.*, J. Phys. Chem., **72**, 1132 (1968).
764. *Aggarwal R. C., Srivastava A. K.*, Indian J. Chem., **5**, 627 (1967).
765. *Ananthanarayanan V.*, Spectrochim. Acta, **20**, 197 (1964).
766. *Susi H.*, Spectrochim. Acta, **17**, 1257 (1961).
767. *Davies M., Griffiths D. M. L.*, Trans. Faraday Soc. **49**, 1405 (1953).
768. *Serwy H.*, Bull. Soc. Chim. Belg., **42**, 483 (1933).
769. *Gal S., Szammer J., Meisel T., Erdey L., Otvos L.*, Proc. Conf. Appl. Phys. Chem. Methods Chem. Anal., Budapest, 1966, **3**, 307.
770. *Krafft F., Noerdlinger H.*, Chem. Ber., **22**, 816 (1889).
771. *Béguin C., Gäumann T.*, Helv. Chim. Acta, **41**, 1376 (1958).
772. *Adell B.*, Z. Phys. Chem. (Leipzig), **185**, 161 (1939).
773. *Bancroft W. D., Butler F. J. C.*, J. Phys. Chem., **36**, 2515 (1932).
774. *Marvel C. S., Richards J. C.*, Anal. Chem., **21**, 1480 (1949).
775. *Collander R.*, Acta Chem. Scand., **4**, 1085 (1950).
776. *Pearson D. E., Levine M.*, J. Org. Chem., **17**, 1351 (1952).
777. *Murty M. R., Rao M. R., Rao C. V.*, J. Sci. Ind. Res. (New Delhi), **17B**, 103 (1958).
778. *Keller R. E.*, in «Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis», Vol. 4, F.D. Snell, C. L. Hilton, Eds., Interscience, New York, 1967, p. 408.
779. *Higuchi T., Hill N. C., Corcoran G. B.*, Anal. Chem., **24**, 491 (1952).
780. *Miwa T. K., Mikolajczak K. L., Earle F. R., Wolff I. A.*, Anal. Chem., **32**, 1739 (1960).
781. *Appleby A. J., Mayne J. E. O.*, J. Gas Chromatogr., **5**, 266 (1967).
782. *Gross D. E., Tinker H. B.*, Anal. Chem., **40**, 239 (1968).
783. *Knappe E., Peteri D.*, Fresenius Z. Anal. Chem., **188**, 184 (1962).
784. *Passera C., Pedrotti A., Ferrari G.*, J. Chromatogr., **14**, 289 (1964).
785. *Bancher E., Scherz H.*, Mikrochim. Acta, **1964**, 1159.
786. *Rajagopal N. S., Saraswathy P. K., Subbaram M. R., Achaya K. T.*, J. Chromatogr., **24**, 217 (1966).
787. *Hammarberg G., Wickberg B.*, Acta Chem. Scand., **14**, 882 (1960).
788. *Occolowitz J. L.*, J. Chromatogr., **5**, 373 (1961).
789. *Hartley R. D., Lawson G. G.*, J. Chromatogr., **7**, 69 (1962).
790. *Fijolka P., Radowitz W., Runge F.*, Plaste Kaut., **10**, 521 (1963).
791. *Houston D. F., VanSandt W. A.*, Ind. Eng. Chem., **18**, 538 (1946).
792. *Horn H. J., Holland E. G., Hazleton L. W.*, J. Agr. Food Chem., **5**, 759 (1957).
793. *Shull R. L., Gayle L. A., Coleman R. D., Alfin-Slater R. B., Gros A. T., Feuge R. O.*, J. Am. Oil. Chem. Soc., **38**, 84 (1961).
794. *Lang K., Bartsch A. R.*, Biochem. Z., **323**, 462 (1953).
795. *Rusoff I. I., Baldwin R. R., Domingues F. J., Monder C., Ohan W. J., Thiessen R.*, Toxicol. Appl. Pharmacol., **2**, 316 (1960).
796. *Gardner W. H.*, in «Handbook of Food Additives», T. E. Furia, Ed., The Chemical Rubber Co., Cleveland, Ohio, 1968, p. 255.
797. *Vieweg R., Müller A.*, Eds., Kunststoff-Handbuch Bd. VI, Polyamide, Carl Hanser, Münich, 1966.
798. *Sweeny W., Zimmerman J.*, in «Encyclopedia of Polymer Science and Technology», Vol. 10, H. F. Mark, Chairman of the Editorial Board, Interscience, New York, 1969, p. 483.
799. *Snider O. E., Richardson R. J.*, in «Encyclopedia of Polymer Science and Technology», Vol. 10, H. F. Mark, Chairman of the Editorial Board, Interscience, New York, 1969, p. 347.
800. *Schule E. C.*, in «Encyclopedia of Polymer Science and Technology», Vol. 10, H. F. Mark, Chairman of the Editorial Board, Interscience, New York, 1969, p. 460.
801. *Sorenson W. R., Campbell T. W.*, in «Preparative Methods of Polymer Chemistry», 2nd ed., Interscience, New York, 1968, p. 74.
802. *Beck P. E., Magat E. E.*, Macromol. Syn., **3**, 101 (1969).
803. *Nordt H.*, in «Kunststoff-Handbuch, Bd. VII, Polyurethane», R. Vieweg, A. Höchtlen, Eds., Carl Hansen, Münich, 1966, pp. 45—60.

804. *Pigott K. A.*, in «Encyclopedia of Polymer Science and Technology», Vol. 11, H. F. Mark, Chairman of the Editorial Board, Interscience, New York, 1969, p. 506.
805. *Снайдер X. P.*, *Брукс К. А.*, *Шапиро С. X.*, «Синтезы органических препаратов», сб. 2, ИЛ, М., 1949, стр. 410.
806. *Мюллер А.*, «Синтезы органических препаратов», сб. 2, ИЛ, М., 1949, стр. 414.
807. *Cason J.*, *Wallcave L.*, *Whiteside C. N.*, J. Org. Chem., **14**, 37 (1949).
808. *Farlow M. W.*, *Whitman G. W.*, пат. США 2390576 (1945).
809. *Chiusoli G.*, итал. пат. 564920 (1957); C. A., **53**, 14945 (1959).
810. *Meyer R. E.*, Helv. Chim. Acta, **16**, 1291 (1933).
811. *Finch H. de V.*, *Ballard S. A.*, *Evans T. W.*, пат. США 2454047 (1948).
812. *Pistor H.-J.*, *Plieninger H.*, Justus Liebigs Ann. Chem., **562**, 239 (1949).
813. Pistor H.-J., пат. ФРГ 844145 (1952); C. A., **52**, 10161 (1958).
814. *Werber F. X.*, *Jansen J. E.*, *Gresham T. L.*, J. Am. Chem. Soc., **74**, 532 (1952).
815. *Roberts R. L.*, *Lynn J. W.*, пат. США 3043872 (1962).
816. *Kamlet J.*, пат. США 2826609 (1958).
817. *Major F. W.*, *Stanley H. M.*, пат. США 2673219 (1954).
818. *Hawkins E. G. E.*, *Long D. J. G.*, англ. пат. 710002 (1954).
819. *Hawkins E. G. E.*, *Stern E. S.*, пат. США 2698339 (1954).
820. *Long D. J. G.*, пат. США 2800507 (1957).
821. *Duke R. B., Jr.*, *Perry M. A.*, пат. США 3468927 (1969).
822. *Runge F.*, *Hueter R.*, *Wulf H.-D.*, Chem. Ber., 87, 1430 (1954).
823. *Gardner P. D.*, *Rand L.*, *Haynes G. R.*, J. Am. Chem. Soc., 78, 3425 (1956).
824a. *Singleton F. G.*, пат. США 2436532 (1948).
824б. *Reppe W. et al.*, Justus Liebigs Ann. Chem., **596**, 158 (1955).
825. *Muench W.*, *Geist G.*, пат. ФРГ 765970 (1952); C. A., **52**, 3855 (1958).
826. *Lukeš R.*, *Šorm F.*, Collect. Czech. Chem. Commun., **13**, 585 (1948).
827. *Wellman W. E.*, *Kittleson A. R.*, пат. США 3383412 (1968).
828. *Dupré la Tour F.*, C.R. Acad. Sci. (Paris), **201**, 479 (1935); **202**, 1935 (1936); **208**, 364 (1939).
829. *Kay M. I.*, *Katz L.*, Acta Crystallogr., **11**, 289 (1958).
830. *Housty J.*, *Hospital M.*, Acta Crystallogr., **21**, 29 (1966).
831. *Wehrli M.*, *Schönmann E.*, Helv. Phys. Acta, **15**, 317 (1942).
832. *Schönmann E.*, Helv. Phys. Acta, **16**, 343 (1943).
833. *Jeffery G. H.*, *Vogel A. I.*, J. Chem. Soc., **1935**, 21.
834. *Bouveault L.*, Bull. Soc. Chim. Fr., [3], **19**, 562 (1898).
835. *Verkade P. E.*, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, **46**, 137 (1927).
836. Голланд. заявка 6502597 (1965); C.A., **64**, 6500 (1966).
837. *Judge R. B.*, *Levy M. F.*, *Quinn J. H.*, бельг. пат. 660522 (1965); C. A., **64**, **9611** (1966).
838. *Minisci F.*, *Belvedere G.*, *Quilico A.*, франц. пат. 1379466 (1964); C. A., **62**, **9014** (1965).
839. *Reppe W.*, *Schlichting O.*, *Klager K.*, *Toepel T.*, Justus Liebigs Ann. Chem., **560**, 1 (1948).
840. *Reppe W.*, *Klager K.*, *Schlichting O.*, пат. ФРГ 890950 (1953); C. A., **50**, 16840 (1956).
841. *Franz J. E.*, *Knowles W. S.*, Chem. Ind. (London), **1961**, 250.
842. *Baumgartner P.*, *Duhaut P.*, пат. США 3200144 (1965).
843. *Ziegenbein W.*, пат. ФРГ 1133711 (1962); C. A., **58**, 1354 (1963).
844. *Stumpf W.*, Angew. Chem., **69**, 727 (1957).
845. Итал. пат. 587503 (1959); C. A. **55**, 12304 (1961).
846. *Baylis E. K.*, *Pickles W.*, *Sparrow K. D.*, пат. США 3441604 (1969); голланд. заявка 6511374 (1966).
847. *Seekircker R.*, пат. США 3219675 (1965); англ. пат. 965510 (1964); 971670 (1964).
848. *Perry R. H., Jr.*, пат. США 3202704 (1965).
849. *Maggiolo A.*, пат. США 3280183 (1966).
850. *Sauer J. C.*, *Cramer R. D.*, *Engelhardt V. A.*, *Ford T. A.*, *Holmquist H. E.*, *Howk B. W.*, J. Am. Chem. Soc., 81, 3677 (1959).
851. *Sauer J. C.*, пат. США 2840570 (1958).
852. *Holmquist H. E.*, пат. США 2884450 (1959).
853. *Розанов Н. А.*, ЖРФХО, **61**, 2303 (1929).
854. *Day J. N. E.*, *Kon G. A. R.*, *Stevenson A.*, J. Chem. Soc., **1920**, 639.
855. *Carmichael M.*, J. Chem. Soc., **1922**, 2545.
856. *Kiliani H.*, Chem. Ber., **54**, 456 (1921).
857. *Derlon K. G. H.*, Chem. Ber., **31**, 1957 (1898).
858. *Gantter F.*, *Hell C.*, Chem. Ber., **14**, 1545 (1881).
859. *Schwab G.-M.*, *Deffner M.*, Nature, **167**, 240 (1951).
860. *Housty J.*, *Hospital M.*, Acta Crystallogr., **17**, 1387 (1964); **18**, 753 (1965).
861. *Lamouroux F.*, C. R. Acad. Sci. (Paris), **128**, 998 (1899).
862. *Caspari W. A.*, J. Chem. Soc., **1928**, 3235.

863. *Rose W. C., Weber C. J., Corley R. C., Jackson R. W.*, J. Pharmacol., **25**, 59 (1925).
864. *Bernhard K., Andreae M.*, Z. Physiol. Chem., **245**, 103 (1937).
865. *Verkade P. E., van der Lee J., van Alphen A. J. S.*, Z. Physiol. Chem., **252**, 163 (1938).
866. *Bernhard K.*, Helv. Chim. Acta, **24**, 1412 (1941).
867. *Weitzel G.*, Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem., **282**, 185 (1947).
868. *Fuller C. S., Frosch C. J.*, J. Phys. Chem., **43**, 323 (1939).
869. *Bell A., Smith J. G., Kibler C. J.*, пат. США 3012994 (1961); J. Polymer Sci., **A3**, 19 (1965).
870. *Watson M. T., Armstrong G. M.*, SPE J., **21**, 475 (1965).
871. *Мицкевич Н. И., Агабеков В. Е.*, Нефтехимия, **6**, 867 (1966).
872. *Ruzicka L., Brugger W.*, Helv. Chim. Acta, **9**, 339 (1926).
873. *Vogel A. I.*, J. Chem. Soc., **1929**, 721.
874. *McKennis H., Jr., duVigneaud V.*, J. Am. Chem. Soc., **68**, 832 (1946).
875. *Schmidt G. A., Shirley D. A.*, J. Am. Chem. Soc., **71**, 3804 (1949).
876. *Erlenmeyer H., Büchler W.*, Helv. Chim. Acta, **29**, 1924 (1946).
877. *Коп А. К., Коттер Р., Истес Л. Л.*, «Сиитезы оргаиических препаратов», сб. 6, ИЛ, М., 1956, стр. 62.
878. *Pryde E. H., Cowan J. C.*, in «Topics in Lipid Chemistry», Vol. 2, F.D. Gunstone, Ed., Logos Press, London, 1971, pp. 1—98.
879. *Rieche A.*, герм. пат. 565158 (1931); C. A., **27**, 1008 (1933).
880. *Asinger F.*, Chem. Ber., **75**, 656 (1942).
881. Пат. ФРГ 868148 (1953); C. A., **50**, 1894 (1956).
882. Англ. пат. 757355 (1956).
883. *Goebel C. G., Brown A. C., Oehlschlaeger H. F., Rolfes R. P.*, пат. США 2813113 (1957).
884. *Izumi G.*, Kôgyô Kagaku Zasshi, **62**, 219 (1959).
885. *Kobayashi T., Miyazaki S.*, японск. пат. 5079 (1954); C. A., **49**, 13672 (1955).
886. *Mihara S., Miwa I., Ueno K., Morita S.*, японск. пат. 8172 (1957); C. A., **53**, 1149 (1959).
887. *Izumi G., Ando K.*, Kôgyô Kagaku Zasshi, **66**, 783 (1963); C. A., **60**, 5328 (1964).
888. *Miwa I., Morita S.*, пат. США 3133953 (1964); англ. пат. 956719 (1964).
889. *Maggiolo A.*, пат. США 2865937 (1958); англ. пат. 841653 (1960).
890. *Blackmore R. L., Szatkowski W.*, англ. пат. 810571 (1959).
891. *Barrett F. O., Goebel C. G.*, пат. США 3207784 (1965).
892. *Oehlschlager H. F., Rodenberg H. G.*, пат. США 3402108 (1968).
893. *Niegowsky S. J., Maggiolo A.*, пат. США 2897231 (1959).
894. *Moody L. S.*, пат. США 2732338 (1956).
895. *Thorp C. E., Gaynor A. J.*, пат. США 2857410 (1958); англ. пат. 883531 (1961).
896. *Mihara H., Miwa I., Ueno K., Morita S.*, пат. США 3060211 (1962); англ. пат. 884438 (1961).
897. *Pasero J., Chouteau J., Naudet M.*, Bull. Soc. Chim. Fr., **1960**, 1717.
898. *Pasero J., Comeau L., Naudet M.*, Bull. Soc. Chim. Fr., **1963**, 1794.
899. *Pasero J., Comeau L., Naudet M.*, Bull. Soc. Chim. Fr., **1965**, 493.
900. *Story P. R., Burgess J. R.*, Tetrahedron Lett., **1968**, 1287.
901. *Diaper D. G. M., Pasero J., Naudet M.*, Can. J. Chem., **46**, 2767 (1968).
902. *Ackman R. G., Retson M. E., Gallay L. R., Vandenheuvel F. A.*, Can. J. Chem., **39**, 1956 (1961).
903. *Mihara S., Miwa I., Ueno K., Morita S.*, японск. пат. 8171 (1957); C. A., **52**, 14663 (1958).
904. *Ellingboe E. K.*, пат. США 2203680 (1940).
905. *Kirjakka P., Nieminen M.*, Suom. Kemistil., A, **28**, 9 (1955).
906. *Sprules F. J., Griffith R.*, пат. США 2365290 (1944).
907. *Gut G., Guyer A.*, Helv. Chim. Acta, **47**, 1673 (1964).
908. *Kuceski V. P.*, пат. США 3021348 (1962).
909. *Price D., Griffith R.*, пат. США 2365290 (1944).
910. *Sprules F. J., Griffith R.*, пат. США 2426954 (1947); англ. пат. 585315 (1947).
911. *Morgan C. S., Jr., Walker J. W.*, пат. США 2847431 (1958); англ. пат. 813842 (1959).
912. Франц. пат. 891134 (1944); C. A., **47**, 3012 (1953).
913. *Richter S. U. K. A., Berndtsson B. S.*, шведск. пат. 130417 (1951); C. A., **45**, 8552 (1951).
914. *Hill N. C.*, пат. США 2971023 (1961).
915. *Ишанина М. Ф., Степанов Ю. А., Данилов С. Н.*, Труды ленингр. технологического института им. Ленсовета, **1957**, 30—8.
916. *Logan R. L.*, пат. США 2662908 (1953).
917. *Englert R. D., Richard L. M.*, пат. США 2773095 (1956).
918. *Kobayashi T.*, японск. пат. 6172 (1953); C. A., **49**, 9028 (1955).
919. *Imai M., Wakabayashi T.*, японск. пат. 9867 (1957); C.A., **52**, 17116 (1958).

920. *Hill N. C., Higuchi T.*, пат. США 2841601 (1958).
921. Англ. пат. 792487 (1958).
922. *Allen R. R., Kiess A. A.*, пат. США 2916502 (1959); англ. пат. 820518 (1959).
923. *Manley T. C.*, пат. США 2998439 (1961).
924. *Bennett E. J.*, пат. США 3320230 (1967).
925. *Miwa M., Ueno K.*, японск. пат. 5519 (1954); C. A., **49**, 15953 (1955).
926. *Miwa I., Ueno K.*, японск пат. 5520 (1954); C. A., **50**, 7126 (1956).
927. *Lachowicz D. R., Simmons T. S., Kreuz K. L.*, пат. США 3415856 (1968).
928. *Ziegenbein W., Franke W., Striebeck A.*, пат. США 2937201 (1960).
929. *Хилл Дж. У., Мак-Ювен У. Л.*, «Синтезы органических препаратов», сб. 2, ИЛ, М., 1949, стр. 9.
930. *Cason J., Rapoport H.*, Laboratory Text in Organic Chemistry, 2nd ed., Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1962, p. 107.
931. *Armstrong E. F., Hilditch T. P.*, J. Soc. Chem. Ind. Trans., **44**, 43T (1925).
932. *Loder D. J., Salzberg P. L.*, пат. США 2292950 (1942).
933. *Patrick T. M., Jr., Emerson W. S.*, Ind. Eng. Chem., **41**, 636 (1949).
934. *Ölund K. G.*, шведск. пат. 131987-8 (1951); C. A., **46**, 5075 (1952).
935. Англ. пат. 652355 (1951); C.A., **46**, 1585 (1952).
936. Шведск. пат. 133160 (1951); 134616 (1952); C. A., **47**, 3340 (1953).
937. *Swern D., Knight H. B.*, пат. США 2572892 (1951).
938. *Feuell A. J., Skellon J. H.*, J. Chem. Soc., **1954**, 3414.
939. *Mackenzie J. S., Morgan C. S., Jr.*, пат. США 2820046 (1958).
940. *King G.*, J. Chem. Soc., **1956**, 587.
941. *Slover H. T., Dugan L. R.*, J. Am. Oil. Chem. Soc., **34**, 333 (1957).
942. *Ross J., Gebhart A. I., Gerecht J. F.*, J. Am. Chem. Soc., **71**, 282 (1949).
943. *Logan R. L.*, пат. США 2625558 (1953).
944. Англ. пат. 731061 (1955).
945. *Ohlson J. L., Spitzmueller L. H.*, пат. США 2791607 (1957).
946. *Riener E. F.*, пат. США 2811538 (1957).
947. *Kobayashi M., Nishino Y.*, Kagaku Kôgyô, **35**, 91 (1961); C. A., **55**, 25749 (1961).
948. *Захаркин Л. И., Жигарева Г. Г.*, Изв. АН СССР, сер. хим., **1965**, 1497.
949. *Stein W.*, пат. ФРГ 1138385 (1962); C. A., **58**, 8910 (1963).
950. *Harvey L. R. B.*, пат. США 2178874 (1939).
951. *Follett R. P., Murray W. J.*, пат. США 2580417 (1952).
952. Англ. пат. 604281 (1948).
953. *Fitzpatrick J. D., Myers L. D.*, пат. США 2450858 (1948).
954. *Fitzpatrick J. D., Myers L. D.*, пат. США 2389191 (1945).
955. *Asahina Y., Ishida Y.*, J. Pharm. Soc., **481**, 171 (1922); C. A., **16**, 1936 (1922).
956. *Bennett G. M., Gudgeon H.*, J. Chem. Soc., **1938**, 1679.
957. *Kobayashi T., Miyazaki S.*, Rep. Govt. Chem. Ind. Res. Inst., Tokyo, **49**, 73 (1954).
958. *Canonica L.*, итал. пат. 519134 (1955); C.A., **52**, 1210 (1958).
959. *Grün A., Wittka F.*, Chem. Umsch. Geb. Fette Oele Wacshe Harze, **32**, 257 (1925); C. A., 20, 301 (1926).
960. *Fitzpatrick J. D., Myers L. D.*, пат. США 2468436 (1949).
961. *Myers L. D., Fitzpatrick J. D.*, пат. США 2470515 (1949).
962. *Myers L. D., Fitzpatrick J. D.*, пат. США 2474010 (1949).
963. Англ. пат. 618412 (1949).
964. *Афанасьев И. Б., Овакимян Г. Б., Еремина Т. Н., Воронина И. Б., Смайльс Л. К., Беер А. А.*, Хим. пром., **1962**, 709.
965. *Коршак В. В., Сосин С. Л., Морозова Е. М.*, ЖОХ, **30**, 907 (1960).
966. *Zav'yalov S. I., Vinogradova L. P., Kondrat'eva G. V.*, Tetrahedron, **20**, 2745 (1964).
967. *Kameoka H.*, Kôgyô Kagaku Zasshi, **63**, 741 (1960); C. A., **56**, 6107 (1962).
968. *Lehmann W., Schröter R.*, пат. США 2323061 (1943).
969. Англ. пат. 783369 (1957).
970. *Miwa I., Ueno K.*, японск. пат. 5521 (1954); C. A., 50, 7127 (1956).
971. *Pooler L. S.*, пат. США 2716133 (1955).
972. *Hill N. C., Kuceski V. P.*, пат. США 2824134 (1958).
973. *Higuchi T.*, пат. США 2744067 (1956).
974. *Corcoran G. B.*, пат. США 2824135 (1958).
975. *Paquot C., Perron R., Petit J.*, Bull. Soc. Chim. Fr., **1959**, 878.
976. *Rennkamp F.*, Z. Physiol. Chem., **260**, 276 (1939).
977. *Cavanaugh R. M., Weir R. H.*, пат. США 2560156 (1951).
978. *Caspari W. A.*, J. Chem. Soc., **1929**, 2709.
979. *Housty J., Hospital M.*, C.R. Acad. Sci. (Paris), **258**, 1551 (1964); Acta Crystallogr., 22, 288 (1967).
980а. *Dupré La Tour F.*, C.R. Acad. Sci. (Paris), **202**, 1935 (1936).
980б. *Molinari E., Fenaroli P.*, Chem. Ber., 41, 2789 (1908).
981. *Stafford R. W., Shay J. F., Francel R. J.*, Anal. Chem., **26**, 656 (1954).

982. *Chobanov D.*, C. R. Acad. Bulg. Sci., **14**, 155 (1961).
983. *Ryhage R.*, *Stenhagen E.*, Ark. Kemi, **14**, 483 (1959).
984. *Enders A.*, Ark. Exp. Pathol. Pharmakol., **197**, 706 (1941); C. A., **37**, 3501 (1943).
985. *Smith H. G.*, J. Biol. Chem., **103**, 531 (1933).
986. *Mallette F. S.*, *Von Haam E.*, Arch. Ind. Hyg. Occup. Med., **6**, 231 (1952); C. A., **46**, 11746 (1952).
987. *Hodge H. C.*, *Maynard E. A.*, *Downs W. L.*, *Salerno L.*, *Packer J. T.*, Toxicol. Appl. Pharmacol., **4**, 247 (1962); C. A., **56**, 14577 (1962).
988. *Moncrieff R. W.*, Ind. Chem., **30**, 259 (1954).
989. Emery Industries, Inc., Organic Chemicals Div., Azelaic Acid in Polymer Applications, Tech. Bull. 450, Cincinnati, Ohio, 1967.
990. Emery Industries, Inc., Organic Chemicals Div., Abstracts of Azelaic Acid Use — Patents and Journal References, Tech. Bull. 443, Cincinnati, Ohio, 1965.
991. *Overmars H. G. J.*, in «Encyclopedia of Polymer Science and Technology», Vol. 11, H. Mark, Chairman of the Editorial Board, Interscience, New York, 1969, pp. 464—495.
992. *Snider O. E.*, *Richardson R. J.*, in «Encyclopedia of Polymer Science and Technology», Vol. 11, H. Mark, Chairman of the Editorial Board, Interscience, New York, 1969, pp. 495—506.
993. *Overmars H. G. J.*, Macromol. Syn., **3**, 8 (1968).
994. *Jones H.*, Chimia, **5**, 169 (1951).
995. *Aschan O.*, Chem. Ber., **45**, 1603 (1912).
996. *Hill J. W.*, *Carothers W. H.*, J. Am. Chem. Soc., **54**, 1569 (1932).
997. *Сван Ш., мл.*, *Элер Р.*, *Бусвелль Р. Дж.*, «Синтезы органических препаратов», сб. 2, ИЛ, М., 1949, стр. 345.
998. *Биггс Б. С.*, *Бишоп У. С.*, «Синтезы органических препаратов», сб. 3, ИЛ, М., 1952, стр. 208.
999. *Аллингер Н. Л.*, «Синтезы органических препаратов», сб. 8, ИЛ, М., 1958, стр. 48.
1000. *Swann S.*, *Jr.*, *Garrison W. E.*, *Jr.*, Org. Syn., **41**, 33 (1961).
1001. *Perron R.*, *Perichon J.*, Fette, Seifen, Anstrichm., **66**, 750 (1964).
1002. *Mullick G.*, *Chakravarty A. P.*, Labdev, **3**, 47 (1965); C. A., **62**, 11 680 (1965).
1003. *Bödtker E.*, J. Prakt. Chem., **85**, 221 (1912).
1004. *Агабеков В. Е.*, *Мицкевич Н. И.*, Каталит. реакции в жидкой фазе, Труды 2-й Всесоюзной конференции (1966), **1967**, 570.
1005. *LeMar R.*, U.S. Dep. Commer., Off. Tech. Serv. AD, 277080 (1962).
1006. *Thinius K.*, *Kestner E.*, Plaste Kaut., **11**, 393 (1964).
1007. *Grün A.*, *Wirth T.*, Chem. Ber., **55**, 2206 (1922).
1008. *Houpt A. G.*, пат. США 2217515 (1940).
1009. *Houpt A. G.*, пат. США 2217516 (1940).
1010. *Bruson H. A.*, *Covert L. W.*, пат. США 2182056 (1939).
1011. *Diamond M. J.*, *Binder R. G.*, *Applewhite T. H.*, J. Am. Oil Chem. Soc., **42**, 882 (1965).
1012. *Diamond M. J.*, *Applewhite T. H.*, J. Am. Oil Chem. Soc., **44**, 656 (1967).
1013. *Diamond M. J.*, пат. США 3466310 (1969).
1014. *Hargreaves G. H.*, *Owen L. N.*, J. Chem. Soc., **1947**, 753.
1015. *Dytham R. A.*, *Weedon B. C. L.*, Tetrahedron, 8, 246 (1960).
1016. *Schrauth W.*, *Hennig K.*, пат. США 2304602 (1942).
1017. *Davis G. D.*, *Dombrow B. A.*, пат. США 2318762 (1943).
1018. *Dupont G.*, *Kostelitz O.*, пат. США 2674608 (1954).
1019. *Lane F. W.*, пат. США 2580931 (1952).
1020. *Haury V. E.*, пат. США 2693480 (1954).
1021. Англ. пат. 738516 (1955).
1022. *Bourgeois Y.*, пат. США 2935530 (1960).
1023. *Gavat I.*, *Ciolan I.*, Rev. Chim. (Bucharest), **12**, 708 (1961).
1024. *Klang M.*, *Marinescu S.*, Rev. Chim. (Bucharest), **15**, 542 (1964).
1025. *Stein W.*, пат. США 2696500 (1954).
1026. *Stein W.*, пат. США 2696501 (1954).
1027. *Bolley D. S.*, *Naughton F. C.*, пат. США 2734916 (1956).
1028. *Naughton F. C.*, *Daidone P. C.*, пат. США 2851491 (1958).
1029. *Naughton F. C.*, *Daidone P. C.*, пат. США 2851492 (1958).
1030. *Naughton F. C.*, пат. США 2851493 (1958).
1031. *Bourgeois Y. J. E.*, *Gosselin P. C.*, *Roussos M.*, франц. пат. 1366068 (1964); C. A., **62**, 2711 (1965).
1032. *Kobayashi M.*, *Mochizuki T.*, *Nakade A.*, Yukagaku, **7**, 133 (1958).
1033. *Kobayashi M.*, *Mochizuki T.*, *Nakade A.*, Yukagaku, **7**, 138 (1958).
1034. *Cheetham H. C.*, *Rothrock D. A.*, пат. США 2267269 (1941).
1035. *Hanson W. E.*, пат. США 2470849 (1949).
1036. *Emslie R. S.*, пат. США 2731495 (1956).

1037. *Duinea N., Popescu-Lascu E.*, румын. пат. 51292 (1968); C. A., **70** (18), Abstr. No. 79386g (1969).
1038. *Offe H. A.*, пат. ФРГ 854508 (1952); C. A., **52**, 7914 (1958).
1039. *Offe H. A.*, пат. ФРГ 855403 (1952); C. A., **49**, 12163 (1955).
1040. *Offe H. A.*, Z. Naturforsch. B, **2**, 185 (1947).
1041. *Камнева А. И., Фиошин М. Ю., Казакова Л. И., Итенберг С. М.*, Нефтехимия, **2**, 550 (1962).
1042. *Фиошин М. Ю., Казакова Л. И.*, ДАН СССР, **152**, 1132 (1963).
1043. *Фиошин М. Ю., Казакова Л. И.*, в сб. «Защитные металлические и оксидные покрытия. Коррозия металлов и исследование в области электрохимии», АН СССР, отделение общей и техн. химии, 1965, 343.
1044. *Тюрин Ю. М., Ковзман Е. П., Караваева Е. А.*, ЖПХ, **38**, 1818 (1965).
1045. *Himmele W., v. Kutepow N., Schwab W.*, пат. ФРГ 1162347 (1964); C. A., **60**, 10 554 (1964).
1046. *Saotome K., Komoto H., Yamazaki T.*, Bull. Chem. Soc. Jap., **39**, 480 (1966).
1047. *Frank C. E., Foster W. E.*, J. Org. Chem., **26**, 303 (1961).
1048. *Walker J. E.*, пат. США 2352461 (1944).
1049. *Greenberg H.*, пат. США 2749364 (1956).
1050. *Carley D. R., Foster W. E.*, пат. США 2773092 (1956).
1051. *Frank C. E., Foster W. E.*, пат. США 2790002 (1957).
1052. *Nobis J. F., Robinson R. E.*, пат. США 2795625 (1957).
1053. *Frank C. E., Leebrick J. R.*, пат. США 2816913 (1957).
1054. *Frank C. E., Leebrick J. R.*, пат. США 2816914 (1957).
1055. *Frank C. E., Foster W. E.*, пат. США 2816916 (1957).
1056. *Hansley V. L., Schott S.*, пат. США 2816917 (1957).
1057. *Wynkoop R., Nobis J. F., Giachetto J. J.*, пат. США 2816918 (1957).
1058. *Wynkoop R., Giachetto J. J.*, пат. США 2816919 (1957).
1059. *Watson L. M., Slattery G. H.*, пат. США 2816935 (1957).
1060. *Hansley V. L., Schott S.*, пат. США 2816936 (1957).
1061. *Wynkoop R., Giachetto J. J.*, пат. США 2822389 (1958).
1062. *Frank C. E., Nobis J. F.*, пат. США 2824118 (1958).
1063. *Wynkoop R., Giachetto J. J.*, пат. США 2837564 (1958).
1064. *Feldman J., Frampton O. D.*, пат. США 2837565 (1958).
1065. *Feldman J., Frampton O. D.*, пат. США 2837566 (1958).
1066. *Mednick S. A., Wynkoop R., Feldman J.*, пат. США 2858337 (1958 .
1067. *Feldman J.*, пат. США 2862027 (1958).
1068. *Schott S.*, пат. США 2865969 (1958).
1069. *Robinson R. E., Nobis J. F.*, пат. США 2867656 (1959).
1070. *Lum F. G.*, пат. США 3002018—3002020 (1961).
1071. *Frank C. E., Foster W. E.*, пат. США 3013071 (1961).
1072. *Rowland S. P., Pritchett E. G.*, пат. США 3222394 (1965).
1073. *Asinger F., Eckoldt H.*, Chem. Ber., **76**, 585 (1943).
1074. *Diaper D. G. M., Mitchell D. L.*, Can. J. Chem., **43**, 319 (1965).
1075. *v. Braun J., Keller W.*, Chem. Ber., **66**, 215 (1933).
1076. *Hückel W., Gercke A., Gross A.*, Chem. Ber., **66**, 563 (1933).
1077. *Васильев С. В.*, ЖОХ, **26**, 712 (1956).
1078. *Ruzicka L., Stoll M., Schinz H.*, Helv. Chim. Acta, **9**, 249 (1926).
1079. *Holmquist H. E., Rothrock H. S., Theobald C. W., Englund B. E.*, J. Am. Chem. Soc. **78**, 5339 (1956).
1080. *Criegee R.*, Chem. Ber., **77**, 722 (1944).
1081. *Mijs W. J., DeVries K. S., Westra J. G., Gaur H. A. A., Smidt J., Vriend J.*, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, **87**, 580 (1968).
1082. Бельг. пат. 628945 (1963); C. A., **60**, 9166 (1964).
1083. Англ. пат. 963945 (1964); C. A., **61**, 9414 (1964).
1084. *Schnider A. E.*, пат. США 3429927 (1969).
1085. *Howell F. H.*, англ. пат. 1196598 (1970).
1086. *Geigy J. R.*, франц. пат. 1545224 (1968).
1087. *Howell F. H.*, англ. пат. 1196594 (1970).
1088. *Letort J., Tiquet J., Lahouste J., Payen P., Tamielian C., Van Overbeke J.*, Chim. Ind. Genie Chim., **103**, 927 (1970).
1089. *Brown N., Anderson A. W., Schweitzer C. E.*, J. Am. Chem. Soc., **77**, 1760 (1955).
1090. *Fichter F., Buess H.*, Helv. Chim. Acta, **18**, 445 (1935).
1091. *Kamlet J.*, пат. США 2815375 (1957).
1092. *Diels O., Alder K.*, Justus Liebigs Ann. Chem., **486**, 211 (1931).
1093. *Webb I. D., Borcherdt G. T.*, J. Am. Chem. Soc., **73**, 752 (1951).
1094. *Paul R., Riobé O.*, C.R. Acad. Sci. (Paris), **230**, 1185 (1950).
1095. *Stetter H., Dierichs W.*, Chem. Ber., **86**, 693 (1953).
1096. *Boffa G., Costabello D., Guilico A.*, пат. США 2956075 (1960).
1097. *Morrison J. D., Robertson J. M.*, J. Chem. Soc., **1949**, 993.
1098. *Stahl W. H., Pessen H.*, J. Am. Chem. Soc., **74**, 5487 (1952).

1099. *Emmrich R.*, Deut. Arch. Klin. Med., **187**, 504 (1941); C. A., **38**, 5573 (1944).
1100. *Verkade P. E.*, *van der Lee J.*, *van Alphen A. J. S.*, Z. Physiol. Chem., **250**, 47 (1937).
1101. *Jenner P. M.*, *Hagan E. C.*, *Taylor J. M.*, *Cook E. L.*, *Fitzhugh O. G.*, Food Cosmetol. Toxicol., **2**, 327 (1964).
1102. *Signer R.*, *Sprecher P.*, Helv. Chim. Acta, **30**, 1001 (1947).
1103. *Дюрхем Л. Дж.*, *Мак-Леод Д. Дж.*, *Кейзон Дж.*, «Синтезы оргаиических препаратов», сб. 10, ИЛ, М., 1960, стр. 56.
1104. *Jones R. G.*, J. Am. Chem. Soc., **69**, 2350 (1947).
1105. *Wilke G.*, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., **2**, 105 (1963).
1106. *Furukawa J.*, *Morikawa H.*, *Yamamoto R.*, пат. США 3476820 (1969).
1107. *Захаркин Л. И.*, *Корнева В. В.*, *Куницкая Г. М.*, Изв. АН СССР, ОХН, **1961**, 1908.
1108. *Захаркин Л. И.*, *Башкиров А. Н.*, *Камзолкин В. В.*, *Сокова К. М.*, *Корнева В. В.*, *Андреева Т. П.*, авт. свид. СССР 145579 (1963).
1109. *Камзолкин В. В.*, *Башкиров А. Н.*, *Сокова К. М.*, *Андреева Т. П.*, Нефтехимия, **4**, 96 (1964).
1110. *Martin M.*, *Champ R.*, франц. пат. 1379783 (1964); C. A., **62**, 9013 (1965).
1111. Голланд. заявка 6505838 (1966); C. A., **66**, 7093 (1967).
1112. Франц. пат. 1486391 (1967); C. A., **68**, 8362 (1968).
1113. *Broich F.*, *Grasemann H.*, пат. США 3399035 (1968).
1114. *Inchalik E. J.*, *Kirschenbaum I.*, *Hill R. M.*, пат. США 3419615 (1968).
1115. *Grasemann H.*, Erdoel Kohle, Erdgas, Petrochem., **22**, 751 (1969); C.A., **72**, Abstr. No. 42524r (1970).
1116. *Камзолкин В. В.*, *Башкиров А. Н.*, *Сокова К. М.*, *Андреева Т. П.*, *Зеленая Г. А.*, Нефтехимия, **4**, 599 (1964).
1117. Бельг. пат. 640590 (1963); C. A., **63**, 515 (1965).
1118. *Wiese H. K.*, *Lippincott S. B.*, пат. США 2978464 (1961); C. A., **55**, 19948 (1961).
1119. *Wiese H. K.*, *Lippincott S. B.*, пат. США 3087963 (1963); англ. пат. 878241 (1962); C. A., **56**, 8570 (1962).
1120. *Winnick C. N.*, заявка ФРГ 1914572 (1969); C. A. **72**, Abstr. No. 54773j (1970).
1121. Голланд. заявка 6601043 (1966); C. A., **66**, 226 (1967).
1122. *v. Schickh O.*, *Urbanek F.*, *Metzger H.*, Z. Naturforsch., **18b**, 980 (1963).
1123. *Захаркин Л. И.*, *Корнева В. В.*, Синтез и свойства мономеров, ИНХС АН СССР, Сб. работ 12-й конференции по высокомолек. соединениям, **1962**, 193.
1124. *White C. M.*, *Hughes V. L.*, *Wellman W. E.*, франц. пат. 1331267 (1963); C. A., **60**, 2781 (1964).
1125. Голланд. заявка 6408320 (1965); C. A., **63**, 499 (1965).
1126. *White J. O.*, *Davis D. D.*, заявка ФРГ 1912569 (1969); C. A., **72**, Abstr. No. 21327p (1970).
1127. *Wilhoit E. D.*, пат. США 3461160 (1969).
1128. *Convery R. J.*, пат. США 3070626 (1962).
1129. *Minisci F.*, *Belvedere G.*, *Galli R.*, *Quilico A.*, пат. США 3366680 (1968).
1130. *Kosswig K.*, *Stumpf W.*, *Kirchhof W.*, Justus Liebigs Ann. Chem., **681**, 28 (1965).
1131. *Perry R. H., Jr.*, пат. США 3059028 (1962).
1132. *McAlister C. G.*, пат. США 3400164 (1968).
1133. *Levine R.*, пат. США 3400165 (1968).
1134. *McAlister C. G.*, пат. США 3400166 (1968).
1135. *Perry R. H., Jr.*, пат. США 3173964 (1965).
1136. *Cooper W.*, J. Chem. Soc., **1951**, 1340.
1137. *Cooper W.*, *Davison W. H. T.*, J. Chem. Soc., **1952**, 1180.
1138. *Roedel M. J.*, пат. США 2601223 (1952).
1139. *Milas N. A.*, *Harris S. A.*, *Panagiotakos P. C.*, J. Am. Chem. Soc., **61**, 2430 (1939).
1140. *Criegee R.*, Fortschr. Chem. Forsch., **1**, 508 (1950).
1141. *Kharasch M. S.*, *Sosnovsky G.*, J. Org. Chem., **23**, 1322 (1958).
1142. *Hawkins E. G. E.*, J. Chem. Soc., **1955**, 3463.
1143. *Coffman D. D.*, *Cramer R.*, *Mochel W. E.*, J. Am. Chem. Soc., **80**, 2882 (1958).
1144. *Braunworth J. B.*, *Crosby G. W.*, J. Org. Chem., **27**, 2064 (1962).
1145. *Kharasch M. S.*, *Nudenberg W.*, J. Org. Chem., **19**, 1921 (1954).
1146. *Coffman D. D.*, *Cripps H. N.*, J. Am. Chem. Soc., **80**, 2880 (1958).
1147. *Dupont G.*, *Dulou R.*, *Quantin P.*, Bull. Soc. Chim. Fr., **1951**, 59; франц. пат. 1018186 (1952).
1148. *Kamlet J.*, пат. США 2782157 (1957).
1149. *Lindsey R. V., Jr.*, *Peterson M. L.*, пат. США 2680713 (1954).
1150. *Фиошин М. Ю.*, *Камнева А. И.*, *Миркинд Л. А.*, *Корниенко А. Г.*, *Салмин Л. А.*, Хим. пром., **42**, 804 (1966).
1151. *Mikeska L. A.*, пат. США 2614122 (1952).
1152. *Kobayashi M.*, Yushi Kagaku Kyôkaishi, **2**, 183 (1953); C. A., **48**, 9718 (1954).
1153. *Steadman T. R.*, *Peterson J. O. H., Jr.*, пат. США 2847466 (1958).
1154. *Steadman T. R.*, *Peterson J. O. H., Jr.*, пат. США 2847467 (1958).

1155. *Steadman T. R., Peterson J. O. H.*, Ind. Eng. Chem., **50**, 59 (1958).
1156. *Bagby M. O.*, J. Org. Chem., **26**, 4735 (1961).
1157. *Asahina Y., Takimoto H.*, J. Pharm. Soc. Jap., **49**, 1017 (1929).
1158. *Czerwin E. P.*, пат. США 2269998 (1942).
1159. *Hall W. P., Reid E. E.*, J. Am. Chem. Soc., **65**, 1466 (1943).
1160. *Steadman T. R., Peterson J. O. H.*, пат. США 2847432 (1958).
1161. *Reppe W., Kröper H.*, Justus Liebigs Ann. Chem., **582**, 38 (1953).
1162. *Ercoli R.*, Chim. Ind. (Milan), **37**, 1029 (1955).
1163. *Koch H., Schauerte K.*, Brennstoff-Chem., **46**, 392 (1965).
1164. *English J., et al.* J. Am. Chem. Soc., **61**, 3434 (1939).
1165. *Imer J.*, франц. пат. 1393568-9 (1965); C. A., **63**, 8204 (1965).
1166. *Amir E. M., Nickerson J. K.*, пат. США 3417138 (1968).
1167. *Sailer R.*, заявка ФРГ 1903571 (1969); C. A. **72**, Abstr. No., 21326n (1970).
1168. *Housty J., Hospital M.*, C. R. Acad. Sci. (Paris), **259**, 2437 (1964).
1169. *Dupré la Tour F., Riedberger A.*, C. R. Acad. Sci. (Paris), **199**, 215 (1934).
1170. *Noerdlinger H.*, Chem. Ber., **23**, 2356 (1890).
1171. *Walker J., Lumsden J. S.*, J. Chem. Soc., **79**, 1197 (1901).
1172. *Emmrich R., Emmrich-Glaser I.*, Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem., **266**, 183 (1940).
1173. *Flack C. B., Weir R. H.*, пат. США 3502624 (1970).
1174. *Speck S. B.*, пат. США 3393210 (1968).
1175. *Zimmerman J.*, пат. США 3393252 (1968).
1176. *Lunt R. R., Jr.*, пат. США 3440211 (1969).
1177. *Доброхотова М. Л. и др.*, Пласт. массы, **1967**, 26.
1178. *Fuller C. S.*, J. Am. Chem. Soc., 70, 421 (1948).
1179. *Perkins R. B., Roden J. J., III, Tanquary A. C., Wolff I. A.*, Mod. Plast., **46**, 136 (1969).
1180. *Jones H.*, англ. пат. 775560 (1957).
1181. *Critchley S. W., Hill A., Williamson I.*, англ. пат. 787467 (1957).
1182. *Nieschlag H. J., Tallent W. H., Wolff I. A., Palm W. E., Witnauer L. P.*, Polym. Eng. Sci., **7**, 51 (1967).
1183. *Nieschlag H. J., Tallent W. H., Wolff I. A., Palm W. E., Witnauer L. P.*, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop., **6**, 201 (1967).
1184. *Nieschlag H. J., Hagemann J. W., Wolff I. A., Palm W. E., Witnauer L. P.*, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop., **3**, 146 (1964).
1185. *Holde D., Zadeck F.*, Chem. Ber., **56**, 2052 (1923).
1186. *Mirchandani T. J., Simonsen J. L.*, J. Chem. Soc., **1927**, 371.
1187. *Greiner A.*, Zesz. Probl. Postepow Nauk Roln., **1970**, 351.
1188. *Grynberg H.*, Zesz. Probl. Postepow Nauk Roln., **1970**, 359.
1189. *Nieschlag H. J., Wolff I. A., Manley T. C., Holland R. J.*, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop., **6**, 120 (1967).
1190. *Ross J., Gebhart A. I., Gerecht J. F.*, J. Am. Chem. Soc., **67**, 1275 (1945).
1191. *Ghatgey B. B., Nayak U. G., Chakravarti K. K., Bhattacharyya S. C.*, англ. пат. 857163 (1960).
1192. *Ohara S., Shinozaki Y.*, Yukagaku, **5**, 222 (1956).
1193. *Müller A.*, Chem. Ber., **67**, 295 (1934).
1194. *Fijita A., Hirose Y., Egami S., Shioji K., Wake Y., Nakamura H.*, J. Pharm. Soc. Jap., **74**, 119 (1954).
1195. *Захаркин Л. И., Корнева В. В.*, ЖОрХ, **2**, 738 (1966).
1196. *Stetter H., Dierichs W.*, Chem. Ber., **85**, 290 (1952); пат. ФРГ 915085 (1954).
1197. Англ. пат. 792486 (1958).
1198. *Potter M. D., Taylor E. P.*, J. Chem. Soc., **1951**, 3513.
1199. *Mislow K., Steinberg I. V.*, J. Am. Chem. Soc., **77**, 3807 (1955).
1200. *Logan R. L.*, пат. США 2777865 (1957).
1201. *Kobayashi M., Nishino Y.*, Kagaku To Kôgyô (Osako), **35**, 91 (1961); C. A., **55**, 25749 (1961).
1202. *Suzuki Y., Takeuchi T.*, Kôgyô Kagaku Zasshi, **67**, 902 (1964).
1203. *Roe E. T., Konen D. A., Swern D.*, пат. США 3308140 (1967).
1204. *Захаркин Л. И., Виноградова Л. П., Корнева В. В., Завьялов С. И.*, Изв. АН СССР, ОХН, **1962**, 1309.
1205. *Yumoto T.*, Rep. Govt. Ind. Res. Inst., Nagoya, **2**, 56 (1953).
1206. *Kosche H.*, пат. ФРГ 949651 (1956); англ. пат. 783369 (1957).
1207. *Blaser B., Stein W.*, пат. ФРГ 1020618 (1957).
1208. *Stein W.*, пат. США 2798093 (1957).
1209. *Nieschlag H. J.*, unpublished results.
1210. *Housty J.*, Acta Crystallogr., **B24**, 486 (1968).
1211. *Fileti M., Ponzio G.*, J. Prakt. Chem., **48**, 323 (1893); Chem. Ber. Ref., **26**, 811 (1893).
1212. *Mohan Rao R. J. R., Palit S. R.*, Indian J. Phys., **34**, 55 (1960).
1213. *Walker J., Lumsden J. S.*, J. Chem. Soc., **79**, 1191 (1901).

1214. *Greene J. L., Jr., Huffman E. L., Burks R. E., Jr., Sheehan W. C., Wolff I. A.*, J. Polymer Sci., **A-1**, 5, 391 (1967).
1215. U. S. Department of Agriculture, Agricultural Research Service, CA-71-28, June, 1968, 5pp.
1216. Англ. пат. 127814 (1919); С. А., **13**, 2462 (1919); англ. пат. 166236 (1921); С. А., **16**, 848 (1922).
1217. *Scheiber J.*, Farbe Lack, **1929**, 585.
1218. *Kappelmeier C. P. A.*, Farben-Z., 38, 1018—1020, 1077—1079 (1933).
1219. *Wheeler D. H.*, Off. Dig. Fed. Paint Varn. Prod. Clubs, **322**, 661 (1951).
1220. *Bradley T. F., Johnston W. B.*, Ind. Eng. Chem., **33**, 86 (1941).
1221. *Cowan J. C., Ault W. C., Teeter H. M.*, Ind. Eng. Chem., **38**, 1138 (1946).
1222. *Cowan J. C., Wheeler D. H., Teeter H. M. et al.*, Ind. Eng. Chem., **41**, 1647 (1949).
1223. *Falkenburg L. B., Teeter H. M., Skell P. S., Cowan J. C.*, Oil Soap, **22**, 143 (1945).
1224. *Cowan J. C., Lewis A. J., Falkenburg L. B.*, Oil Soap, **21**, 101 (1944).
1225. *Goebel C. G.*, J. Am. Oil Chem. Soc., **24**, 65 (1947).
1226. *Goebel C. G.*, пат. США 2482761 (1949).
1227. *Barrett F. O., Goebel C. G., Peters R. M.*, пат. США 2793219, 2793220 (1957).
1228. *Goebel C. G.*, пат. США 2664429 (1953).
1229. *Miller S. E.*, пат. США 3412039 (1968); С. А., **70**, 2839y (1969).
1230. *Rowe R.*, Paint Technol., **23**, 257 (1959); англ. пат. 841554 (1960).
1231. *Baltes J.*, Fette, Seifen, Anstrichm., **66**, 942 (1964).
1232. *Cowan J. C.*, J. Am. Oil Chem. Soc., **39**, 534 (1962).
1233. *Cowan J. C., Teeter H. M.*, Ind. Eng. Chem., **36**, 148 (1944).
1234. *Kamal M. R., Weeklatz J. E.*, preprint booklet «Organic Coatings and Plastic Chemistry», (Amer. Chem. Soc.), **26**, 154 (1966).
1235. *Peterson L.*, пат. США 3002941 (1961).
1236. *Fulmer R. W., Glaser D. W.*, Paint Ind. Mag., **74**, 14—16, 18, 29 (1959).
1237. *Cowan J. C., Wheeler D. H.*, J. Am. Chem. Soc., **66**, 84 (1944).
1238. *Wheeler D. H., Melun A., Linn F.*, J. Am. Oil Chem. Soc., **47**, 242 (1970).
1239. *Croston C. B., Tubb I. L., Cowan J. C., Teeter H. M.*, J. Am. Oil Chem. Soc., **29**, 331 (1952).
1240. *Harrison S. A., Wheeler D. H.*, J. Am. Chem. Soc., **76**, 2379 (1954).
1241. *Paschke R. F., Peterson L. E., Wheeler D. H.*, J. Am. Oil Chem. Soc., **41**, 56 (1964).
1242. *Harrison S. A., Peterson L. E., Wheeler D. H.*, J. Am. Oil Chem. Soc., **42**, 2 (1965).
1243. *Frankel E. N.*, J. Am. Oil Chem. Soc., **48**, 248 (1971).
1244. *Roe E. T., Swern D.*, J. Am. Oil Chem. Soc., **37**, 661 (1960).
1245. *Wheeler D. H., White J.*, J. Am. Oil Chem. Soc., **44**, 298 (1967).
1246. *Paschke R. F., Peterson L. E., Wheeler D. H.*, J. Am. Oil Chem. Soc. **41**, 723 (1964).
1247. Emery Industries, Analytical Methods for Dimer and Trimer Acid., Tech. Bull., 416, Cincinnati, Ohio, 1959.
1248. *Cowan J. C., Falkenburg L. B., Teeter H. M.*, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., **16**, 90 (1944).
1249. *Paschke R. F., Kerns J. R., Wheeler D. H.*, J. Am. Oil Chem. Soc., **31**, 5 (1954).
1250. *Evans C. D., McConnell D. G., Frankel E. N., Cowan J. C.*, J. Am. Oil Chem. Soc., **42**, 764 (1965).
1251. General Mills, Chemical Division, Kankakee, Illinois, Report on the Non-Toxicity of Versamid Polyamide Resins.
1252 *Griem W.*, Z. Ernaehrungswiss., 7 30 (1966).
1253. *Bottino N. R.*, J. Am. Oil Chem. Soc., **39**, 25 (1962).
1254. *Crampton E. W., Common R. H., Pritchard E. T., Farmer F. A.*, J. Nutr., **60**, 13 (1956).
1255. *Crampton E. W., Common R. H., Farmer F. A., Wells A. F., Crawford D.*, J. Nutr., **49**, 333 (1953).
1256. *Gold L. J.*, пат. США 2451212 (1948); С. А., **43**, 2037 (1949).
1257. *Bult R.*, Off. Dig. Fed. Soc. Paint. Technol., **33**, 1594 (1961).
1258. *Floyd D. E.*, Polyamide Resins, 2nd ed., Reinhold, New York, 1966.
1259. *Mannes L., Pack W.*, герм. пат. 745265 (1944).
1260. *Birum G. H., Patrick T. M.*, пат. США 2965598 (1960).
1261. *Wheeler D. H., Rogier E. R.*, пат. США 3016359 (1962).
1262. *Roe E. T., Riser G. R., Swern D.*, J. Am. Oil Chem. Soc., **38**, 527 (1961).
1263. Голланд. заявка 6511375 (1966).
1264. *Rocchini A. G.*, пат. США 2604451 (1952).
1265. Голланд. заявка 6605281 (1966).
1266. *Doty D. M.*, Riv. Ital. Sostanze Grasse, **44**, 417 (1967).
1267. *Machida Y., Okamoto Y., Sakurai H.*, Yukagaku, **14**, 563 (1965).
1268. *Harrison S. A.*, пат. США 2966478 (1960).
1269. *Dufek E. J., et al.*, J. Am. Oil Chem., Soc., **48** (7), 325A (1971).
1270. Англ. пат. 1077547 (1967).
1271. *Carpenter G. B.*, пат. США 1924766 (1932).

1272. *Larson A. T.*, пат. США 2022244 (1935).
1273. *Woodhouse J. C.*, пат. США 1924762 (1932).
1274. *Carpenter G. B.*, пат. США 1924763 (1932).
1275. *Vail W. E.*, пат. США 1924764 (1932).
1276. *Larson A. T.*, *Vail W. E.*, пат. США 1924765 (1932).
1277. *Carpenter G. B.*, пат. США 1924767 (1932).
1278. *Carpenter G. B.*, пат. США 1957939 (1934).
1279. *Carpenter G. B.*, пат. США 1924768 (1932).
1280. *Carpenter G. B.*, канад. пат. 340503 (1934).
1281. *Larson A. T.*, пат. США 2020689 (1935).
1282. *Loder D. J.*, пат. США 2135456, 2135459 (1938).
1283. *Ford T. A.*, *Jacobson H. W.*, *McGrew F. C.*, J. Am. Chem. Soc., **70**, 3793 (1948).
1284. *Loder D. J.*, пат. США 2135448; 2135451; 2135452; 2135453; 2135457 (1938).
1285. *Ford T. A.*, пат. США 2419131 (1947).
1286. *Kröper H.*, in «Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl)», E. Müller, Ed., Vol. 4, pt. 2, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1955, pp. 376—393.
1287. *Bird C. W.*, Chem. Rev., **62**, 283 (1962).
1288. *Falbe J.*, Carbon Monoxide in Organic Synthesis, translated by C. R. Adams, Springer-Verlag, New York, 1970, Chapter 3.
1289. *Kock H.*, Brennst.-Chem., **36**, 321 (1955).
1290. *van Dam J.*, *Waale M. J.*, Chim. Ind. (Paris), **90**, 511 (1963).
1291. *Ellis W. J.*, *Roming C.*, *Jr.*, Hydrocarbon Process, **44** (6), 139 (1965).
1292. *Koch H.*, Fette, Seifen, Anstrichm., **59**, 493 (1957).
1293. *Koch H.*, пат. ФРГ 942987 (1956).
1294. *Koch H.*, пат. США 2831877 (1958); англ. пат. 743597 (1956).
1295. *Koch H.*, *Haaf W.*, Justus Liebigs Ann. Chem., **618**, 251 (1958).
1296. *Koch H.*, *Haaf W.*, Justus Liebigs Ann. Chem., **638**, 111 (1960).
1297. *Koch H.*, *Huisken W.*, пат. США 2876241 (1959); англ. пат. 798065 (1958); пат. ФРГ 972291, 973077 (1959).
1298. *Koch H.*, *Huisken W.*, *Möller K. E.*, *Lohbeck K.*, пат. ФРГ 972315 (1959).
1299. *Koch H.*, *Moeller K. E.*, пат. ФРГ 1064941 (1959); англ. пат. 880788 (1959).
1300. *Koch H.*, *Moeller K. E.*, пат. ФРГ 1095802 (1958); дополнение к пат. ФРГ 973077; англ. пат. 883243 (1959).
1301. *Koch H.*, *Moeller K. E.*, пат. США 3061621 (1962); пат. ФРГ 1148990.
1302. *Haaf W.*, Brennst.-Chem., **45**, 209 (1964).
1303. *Möller K. E.*, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 2, 719 (1963).
1304. *Möller K. E.*, Brennst.-Chem., **45**, 129 (1964).
1305. *Osteroth D.*, Seifen, Öle, Fette, Wachse, **95**, 741 (1969).
1306. *Sumerford S. D.*, *Ellert H. G.*, *Lohman R. C.*, франц. пат. 1377834 (1964); пат. ФРГ 1202265 (1964); C. A., **62**, 10341 (1965).
1307. *Rohlffs G.*, *Pawlenko S.*, пат. США 3099687 (1963); англ. пат. 908497 (1962).
1308. *Waale M. J.*, *Vos J. M.*, пат. США 3059004 (1962).
1309. *Friedman B. S.*, *Cotton S. M.*, пат. США 2975199 (1961).
1310. *Miller E. J.*, *Jr.*, *Mais A.*, *Say D.*, пат. США 3481977 (1969); франц. пат. 1477301 (1967).
1311. *John A.*, *Jr.*, пат. США 3036124 (1962).
1312. *Devine J.*, *Davies J. F.*, англ. пат. 998974 (1965); франц. пат. 1355077 (1964).
1313. *Pawlenko S.*, Chem.-Ing.-Tech. Z., **40**, 52 (1968).
1314. *Friedman B. S.*, *Cotton C. M.*, пат. США 3005846 (1961).
1315. *Schering A. G.*, бельг. пат. 619229 (1962); франц. пат. 1325461.
1316. *Haaf W.*, *Koch H.*, Justus Liebigs Ann. Chem., **638**, 122 (1960).
1317. *Haaf W.*, Chem. Ber., **99**, 1149 (1966).
1318. *Roe E. T.*, *Swern D.*, пат. США 3169140 (1965).
1319. *Roe E. T.*, *Swern D.*, пат. США 3170939 (1965).
1320. *Roe E. T.*, *Swern D.*, пат. США 3270035 (1966).
1321. Англ. пат. 960011 (1964).
1322. *Matsubara M.*, *Sasaki M.*, *Ohtsuka H.*, Kôgyô Kagaku Zasshi, **71**, 1179 (1968); C. A., **70**; Abstr. No. 28344j (1969).
1323. *Garriloff A.*, *Dusart F.*, бельг. пат. 650876 (1964); голланд. заявка 6409056 (1965); C. A., **63**, 499 (1965).
1324. *Roelen O.*, пат. США 2327066 (1943).
1325. *Landgraf A.*, *Roelen O.*, пат. США 2415102 (1947).
1326. *Gresham W. F.*, *Brooks R. E.*, *Bruner W. M.*, пат. США 2437600 (1948); англ. пат. 614010 (1948).
1327. *Natta G.*, *Beati E.*, Chim. Ind. (Milan), **27**, 84 (1945).
1328. *Natta G.*, *Beati E.*, англ. пат. 646424 (1950).
1329. *McKeever C. H.*, *Agnew G. H.*, пат. США 2533276 (1950).
1330. *McKeever C. H.*, пат. США 2599468 (1952).
1331. *Kodama S.*, *Taniguchi I.*, *Yuasa S.*, *Watanabe A.*, *Yoshida I.*, J. Chem. Soc. Jap. Ind. Chem. Sect., **57**, 395 (1954).

1332. *LoCicero J. C., Levesque C. L.*, пат. США 2686200 (1954).
1333. *Blaser B., Stein W.*, пат. ФРГ 965697 (1957).
1334. *Alm R. M., Shepard J. W.*, пат. США 2891084 (1959).
1335. *Büchner K., Roelen O., Meis J., Langwald H.*, пат. США 3043871 (1962); англ. пат. 864918 (1961); пат. ФРГ 1109661 (1961).
1336. *Niederhauser W. D.*, пат. США 3054813 (1962).
1337. *Rogier E. R.*, пат. США 3062773 (1962); англ. пат. 904543 (1962); пат. ФРГ 1445380.
1338. *DeWitt E. J., Murphy W. T.*, пат. США 3243414 (1966).
1339. *Laï R., Naudet M., Ucciani E.*, Rev. Fr. Corps Gras, **13**, 737 (1966).
1340. *Laï R., Naudet M., Ucciani E.*, Rev. Fr. Corps Gras, **15**, 15 (1968).
1341. *Laï R.*, Rev. Fr. Corps Gras, **17**, 455 (1970).
1342. *Frankel E. N., Metlin A., Rohwedder W. K., Wender I.*, J. Am. Oil Chem. Soc., **46**, 133 (1969).
1343. *Frankel E. N., Thomas F. L.*, J. Am. Oil Chem. Soc., **49**, 10 (1972).
1344. *Laï R., Ucciani E., Naudet M.*, Bull. Soc. Chim. Fr., **1969**, 793.
1345. *Ucciani E., Bonfand A., Laï R., Naudet M.*, Bull. Soc. Chim. Fr., **1969**, 2826.
1346. *Schwab A. W.*, J. Am. Oil Chem. Soc., **49**, 75 (1972).
1347. *Reppe W. et al.*, Justus Liebigs Ann. Chem., **582** 1 (1953).
1348. *Natta G., Pino P., Mantica E.*, Chim. Ind., **32**, 201 (1950).
1349. *Ercoli R.*, пат. США 2911422 (1959).
1350. *Bittler K., v. Kutepow N., Neubauer D., Reis H.*, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., **7**, 329 (1968).
1351. *v. Kutepow N., Bittler K., Neubauer D.*, пат. США 3437676 (1969); голланд. заявка 6409121 (1965).
1352. *Reppe W., Kröper H.*, пат. ФРГ 861243 (1952).
1353. *Reppe W., Kröper H.*, Justus Liebigs Ann. Chem., **582**, 38 (1953).
1354. *Reppe W., v. Kutepow N., Detzer H.*, пат. ФРГ 1006849 (1957).
1355. *Levering D. R.*, J. Org. Chem., **24**, 1833 (1959).
1356. *Crowe B. F., Helsler R. Y.*, пат. США 2958695 (1960).
1357. *Elad D., Rokach J.*, J. Org. Chem., **30**, 3361 (1965).
1358. *Beavers E. M.*, пат. США 2812338 (1957).
1359. *Roe E., Konen D. A., Swern D.*, J. Am. Oil Chem. Soc., **42**, 457 (1965).
1360. *Senn W. L., Jr., Pine L. A.*, Anal. Chim. Acta, **31**, 441 (1964).
1361. *Dachs K., Schubert R., Wilhelm H.*, пат. США 2957783 (1960).
1362. *Wilhelm H., Hann E. W., Dachs K., Wuertele L.*, пат. ФРГ 1242858 (1967).
1363. *Bayerlin F., Dachs K., Hartmann J. W., Lissner O., Steden F., Wilhelm H.*, бельг. пат. 629013 (1963); C. A., **61**, 10837 (1964).
1364. *Steden F.*, пат. ФРГ 1212299 (1966).
1365. Голланд. заявка 6514333 (1966); C. A., **65**, 12375 (1966).
1366. *Illing G., Bittermann H., Wilhelm H.*, пат. ФРГ 1177332 (1964).
1367. *Schering A. G.*, голланд. заявка 6505071 (1965).
1368. *Dachs K., Fikentscher H., Wilhelm H., Wolz H.*, пат. ФРГ 1028328 (1958).
1369. *Reppe W., v. Kutepow N., Wilhelm H., Dachs K.*, пат. ФРГ 1050053 (1959).
1370. *Griebsch E.*, пат. ФРГ 1210870 (1966).
1371. *Wagner W., Oberfeuer H., Bruns W.*, заявка ФРГ 1918235 (1971).
1372. *Finkentscher H., Willersinn H., Wilhelm H.*, пат. ФРГ 1031962 (1958).
1373. *Helm D., Janssen R.*, пат. США 3502602 (1970).
1374. *Castro A. J., Kinney L. F.*, пат. США 3487050 (1969).
1375. *Салазкин С. Н., Калачев А. И., Коршак В. В., Виноградова С. В.*, Рукопись депонирована в ВИНИТИ № 1064—75 Деп. от 14 апреля 1975 г. РЖХим, **1975**, 15Ж198.
1376. *Сёренсон У., Кемпбел Т.*, Препаративные методы химии полимеров, ИЛ, М., 1963, стр. 151.
1377. *Сёренсон У., Кемпбел Т.*, Препаративные методы химии полимеров, ИЛ, М., 1963, стр. 105.

Список дополнительной литературы

Kürzinger A., in «Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie», 3rd ed., Vol. 5, W. Foerst, Ed., Urban and Schwarzeberg, Münich, 1954, pp. 822—827.
Muir W. M., in «Encyclopedia of Chemical Technology», 2nd ed., Vol. I, H. F. Mark, Chairman of the Editorial Board, Interscience, New York, 1963, pp. 240—254.
Oldham J., in «Rodd's Chemistry of Carbon Compounds», 2nd ed., Vol. ID, S. Coffey, Ed., American Elsevier, New York, 1965.
Ralston A. W., Fatty Acids and Their Derivatives, Wiley, New York, 1948.
Schiller A. M., in «Encyclopedia of Polymer Science and Technology», Vol. I, H. F. Mark, Chairman of the Editorial Board, Interscience, New York, 1964.
Sittig M., Dibasic Acids and Anhydrides, Noyes Development Corp, Park Ridge, N. J., 1966.

АЛИФАТИЧЕСКИЕ ДИАМИНЫ

П. Кан

Peter T. Kan, BASF Wyandotte Corporation,
Wyandotte, Michigan

I. ВВЕДЕНИЕ

Алифатические диамины — важный класс мономеров, применяющихся в синтезе поликонденсационных полимеров. В 1928 г. Карозерс и его сотрудники начали исследования в области синтеза полиамидов и впоследствии разработали методы получения полимеров высокого молекулярного веса, исходя из алифатических диаминов и дикарбоновых кислот. Результатом этих работ явилось начало промышленного производства разнообразных полиамидов, пригодных для изготовления на их основе волокон, пластмасс и покрытий. Промышленное производство полиамидов началось на фирме Du Pont в 1939 г. С тех пор наблюдается стремительный рост их производства, причем особые успехи в этой области достигнуты в последнем двадцатилетии. В самом деле, мировое производство полиамидных волокон в 1966 г. достигло 1 200 000 т, тогда как в 1950 г. оно составляло только 55 000 т. При этом по мере разработки новых полиамидов и расширения областей применения производство их продолжает развиваться быстрыми темпами. Значение алифатических диаминов в промышленности пластических масс и синтетических волокон невозможно переоценить, если учесть, что наибольшее практическое применение эти вещества находят в синтезе полиамидов. Алифатические диамины являются также исходными веществами в синтезе полиуретанов и полимочевин. Меньшее практическое применение находят полисульфонамиды и полифосфонамиды на основе алифатических диаминов.

В этой главе рассмотрены принципиальные основы синтеза ряда алифатических диаминов, находящих применение в промышленном масштабе и представляющих интерес в будущем. К ним относятся как диамины с линейными цепочками, так и циклические соединения. Основной упор делается на описание различных препаративных особенностей, встречающихся при синтезе этих мономеров различными методами. Вначале обсуждаются промышленные способы синтеза, применяющиеся в настоящее время, если же промышленные методы неизвестны, то рассматриваются и лабораторные, препаративные методики. В этой главе отражены также физические свойства диаминов, условия поликонденсации с их участием и области применения образующихся полимеров. Приводятся данные о токсичности и хранении алифатических диаминов, их анализе.

II. СВЕДЕНИЯ О ПРОМЫШЛЕННОМ ПРОИЗВОДСТВЕ И ПРИМЕНЕНИИ

В промышленности этилендиамин получают взаимодействием 1,2-дихлорэтана и аммиака. Таким способом получают смесь этиленаминов, содержащую примерно 40—50% этилендиамина, 25—30% диэтилентриамина, 12—20% триэтилентетрамина и 10—13% высших полиаминов. Основными производителями являются фирмы Union Carbide, Dow и Jefferson, суммар-

ные производственные мощности которых в 1968 г. составляли 100 000 т [1]. Внутреннее потребление этиленаминов в США в 1967 г. достигало 34 000—36 000 т, в то время как экспорт их составил 15 000—16 000 т. Следовательно, в сумме это приводит к величине порядка 50 000 т. Потребности на 1968 г. оценивались примерно в 60 000 т, т. е. имевшиеся в США мощности с запасом могли удовлетворить все требования. В табл. 2.1 приведены данные об объемах производства и производителях алифатических диаминов.

Таблица 2.1

ДАННЫЕ О ПРОМЫШЛЕННОМ ПРОИЗВОДСТВЕ АЛИФАТИЧЕСКИХ ДИАМИНОВ

Диамин	Фирма-изготовитель	Производственная мощность, тыс. т/год	Объем потребления, тыс. т/год
Этилендиамин [a]	Union Carbide	45	60
	Dow	30	
	Jefferson	22,5	
		97,5	
1,2-Пропилендиамин	Union Carbide	—	—
	Jefferson	—	—
1,3-Пропилендиамин	Union Carbide	—	—
1,6-Гексаметилендиамин [3]	Du Pont	135	215
	Monsanto	65	
	Celanese	32	
	El Paso-Beaunit	11	
		243	
Пиперазин [5] [б]	Dow	0,225	1,35
	Jefferson	1,35	
	Union Carbide	0,225	
	Fleming Lab.	0,135	
		1,935	
2-Метилпиперазин	BASF Wyandotte	—	—
Ксилилендиамины [7]	Showa Denko	1,27	—

[a] Вместе с диэтилентриамином, триэтилентетрамином и другими высшими полиаминами.
[б] См. также US. Tariff Commission, Synthetic Organic Chemicals, 1966.

Основное применение этилендиамин находит в производстве карбаматных инсектицидов, высшие полиэтиленамины применяются для изготовления водопрочной бумаги, аппретуры в текстильной промышленности, для эмульгирования нефти и ингибиторов коррозии. Этилендиамин широко применяется в синтезе полиамидов и как комплексообразователь. В указанных областях потребление этого диамина увеличивается ежегодно более чем на 10%. Этилендиамин используют также в производстве влагоустойчивых полимеров, смазочных масел и несминаемых тканей.

1,2-Пропилендиамин и 1,3-пропилендиамин выпускаются фирмой Union Carbide, первый из них производится также на фирме Jefferson. Данные об объемах производства и рынках указанных диаминов отсутствуют. Дисалицилальдегидное производное 1,2-пропилендиамина применяется для улавливания меди в мазутах и высокооктановом бензине [2]. Комплекс 5-метилсалицилальдегидного производного пропилендиамина и кобальта можно использовать в качестве добавок к бензину и другим углеводородам. 1,2-Пропилендиамин используется также для получения ингибиторов коррозии и для придания мягкости тканям. Описано использование 1,3-пропилендиамина в производстве аппретов, ионообменных смол, лекарств, каучуков, инсектицидов, поверхностно-активных веществ, красителей и ингибиторов коррозии.

Из всех алифатических диаминов, которые производятся в США, на долю 1,6-гексаметилендиамина приходится половина производства, достигшего в 1965 г. 316 тыс. т. В основном его производство сосредоточено на четырех фирмах: Du Pont, Monsanto, Celanese и El Paso-Beaunit. Для получения 1,6-гексаметилендиамина в промышленности разработано несколько методов, подробные сведения о них приведены в разд. IV. Основным исходным веществом для его синтеза является адипонитрил. Имеются данные, что на фирме Du Pont его получают через бутадиен, тогда как фирмы Celanese, Monsanto и El Paso-Beaunit получают адипонитрил из адипиновой кислоты. На фирме Monsanto применяется также электролитический способ превращения акрилонитрила в адипонитрил. Суммарные производственные мощности по 1,6-гексаметилендиамину в 1967 г. оценивались в 250 тыс. т. Поскольку практически весь производящийся 1,6-гексаметилендиамин идет на производство найлона-6,6, нет точных данных об объемах производства и цене этого диамина. По ориентировочным данным производство гексаметилендиамина в 1966 г. составило 215 тыс. т, причем в расчете исходили из того, что производство найлона-6,6 составляло 355 тыс. т (волокно) и 27 тыс. т (пластики) [3]. Кроме этого, в небольших количествах гексаметилендиамин применяется в синтезе найлона-6,10 (на основе гексаметилендиамина и себациновой кислоты). Как показали лабораторные испытания, перспективным материалом для шинного корда является полиамид на основе гексаметилендиамина и терефталевой кислоты [4].

Производство пиперазина в основном сосредоточено на фирме Jefferson с производственной мощностью, достигающей 13 500 т. Производственными мощностями по 2000 т и меньше обладают фирмы Dow, Union Carbide и Fleming Laboratories; таким образом, суммарная производственная мощность по пиперазину в США составляла в 1966 г. около 19 500 т [5]. Фирма Dow заявила о плане строительства завода по производству пиперазина производительностью несколько десятков тысяч тонн в 1966 г. [6], но затем было объявлено об отсрочке выполнения этого плана. Около 93% из выпускающихся промышленностью 13 500 т в год пиперазина используется в качестве противоглистных средств. В пластмассах и волокнах пиперазин не находит широкого применения. Однако, если цена на пиперазин будет снижена, есть все основания полагать, что пиперазин найдет широкое применение в синтезе полимеров для волокна, пластмасс, в текстильной и фармацевтической промышленности.

2-Метилпиперазин, алкилзамещенное производное пиперазина, производится фирмой BASF Wyandotte. Этот циклический диамин может найти применение в качестве катализатора для синтеза уретанов, как ингибитор коррозии, специфический растворитель и как исходное вещество для синтеза полимеров.

В 1965 г. японская фирма Showa Denko K. K. разработала процесс окислительного аммонолиза, в котором смесь ксилолов (30% *пара-* и 70% *мета-*изомера) превращают сначала в смесь фталонитрилов, а затем путем гидрирования в ксилилендиамины. В 1967 г. было начато производство ксилилендиаминов по этому методу, в 1968 г. производственная мощность этой фирмы по указанным диаминам достигла уже 12 300 т в год [7]. Ксилилендиамин представляет интерес для получения полиамидных волокон. Высокомолекулярные полиамиды были получены на основе таких диаминов и дикарбоновых кислот. Полиамид адипиновой кислоты по модулю Юнга превосходит обычные найлоны, не отличаясь от них по накрашиваемости, влагопоглощению, удлинению и прочностным характеристикам [8]. Путем фосгенирования из ксилилендиамина легко получается ксилилендиизоцианат, на основе которого образуются нежелтеющие полиуретаны [9]. Ксилилендиамин применяется также в качестве отвердителя эпоксидных смол и средства против ржавчины.

В этой главе также рассматриваются алифатические диамины, которые в настоящее время еще не достигли стадии промышленного производства. Ряд из них представляет интерес в качестве исходных веществ в синтезе волокнообразующих полимеров и полимеров для покрытий. Так, *бис*-(*п*-аминоциклогексил)метан является диаминным компонентом полиамидного волокна киана фирмы Du Pont, рекламирующегося с 1968 г. [10]. Полиамидное волокно на основе *бис*-(*п*-аминоциклогексил)метана и азелаиновой кислоты сравнивают с шелком, а ткань из него очень устойчива к износу и стирке [11]. Более вероятно, однако, что киана представляет собой полиамид додекандикарбоновой кислоты [12]. Первоначально производство этого волокна было ограничено пилотными установками, а цена его была довольно высокой. Есть данные, что *бис*-(*п*-аминоциклогексил)-метан найдет применение также в качестве исходного вещества для получения 4,4'-дициклогексилметандиизоцианата. Этот алициклический диизоцианат, а также метилциклогексилендиизоцианат, получающийся фосгенированием метилциклогексилендиамина, являются исходными веществами для получения полиуретановых покрытий, отличающихся глянцевой поверхностью и устойчивостью цвета [13]. 4,4-Диметил-1,7-гептаметилендиамин применяется для синтеза полипиромеллитимидов, обладающих отличными литьевыми свойствами [14]. Эти полипиромеллитимиды можно армировать стекловолокном, получая прочные, влагостойкие термопласты [15].

Все алифатические диамины в реакциях поликонденсации реагируют по своим аминогруппам. Изменение химического строения диамина влияет на физические и химические свойства образующихся полимеров. Полимеры с заданными свойствами можно получить путем подбора соответствующих мономеров и условий реакции поликонденсации. Хотя ряд диаминов, о которых здесь идет речь, и не производятся в настоящее время в промышленном масштабе, условия получения полимеров на их основе и возможные области применения образующихся полимеров уже исследованы. Вопросы синтеза полимеров на основе алифатических диаминов рассмотрены в последнем разделе вместе с описанием областей применения таких полимеров.

III. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Из различных алифатических диаминов в синтезе поликонденсационных полимеров наибольшее распространение получили нормальные α,ω-диамины, алициклические диамины, пиперазины и ксилилендиамины. Общие синтетические методы получения этих соединений рассмотрены по отдельности применительно к каждому типу упомянутых веществ, отличающихся друг от друга по своей структуре. Специфические способы синтеза отдельных мономеров подробно обсуждаются в разд. IV.

А. α, ω-Нормальные диамины

1. ВОССТАНОВЛЕНИЕ ДИНИТРИЛОВ

При восстановлении нормальных алифатических α,ω-динитрилов легко образуются соответствующие диамины

$$NC(CH_2)_nCN + 2H_2 \longrightarrow H_2NCH_2(CH_2)_nCH_2NH_2.$$

Восстановление можно производить с применением химических реагентов, например гидридов металлов, и в частности литийалюминийгидрида [16], или натрием в спирте [17]. Хотя в отдельных случаях удается добиться высоких выходов диаминов, но из-за сложности работы с большими коли-

чествами очень реакционноспособных восстановителей такого типа и высокой цены гидридов металлов в промышленном масштабе эти методы практически не применяют.

Из динитрилов диамины получаются также каталитическим восстановлением водородом. В качестве катализаторов применяют никель, кобальт, платину и палладий [18]. Обычно гидрирование проводят при повышенном давлении и повышенных температурах. Как правило, из продукта восстановления получают смесь первичных и вторичных аминов. Побочный вторичный амин образуется в результате самоконденсации двух молекул первичного амина с отщеплением аммиака или присоединением первичного амина к промежуточно образующемуся имину с последующим деаминированием

$$2RNH_2 \longrightarrow R_2NH + NH_3$$

или

$$RCH_2NH_2 + RCH{=}NH \longrightarrow RCH(NH_2)NHCH_2R \xrightarrow{H_2} RCH_2NHCH_2R + NH_3$$

Степень протекания этой побочной реакции в какой-то мере зависит от длины цепи исходных динитрилов; так, с увеличением длины цепи выход вторичных аминов уменьшается. При использовании в реакции низших гомологов алифатических динитрилов в качестве побочных продуктов образуются циклические вторичные амины. Например, при каталитическом гидрировании адипонитрила наряду с основным продуктом — 1,6-гексаметилендиамином — получается гексаметиленимин. В результате гидрирования глутаронитрила в равных количествах образуются пиперидин и 1,5-пентаметилендиамин. Аналогично этому из сукцинонитрила получаются пирролидин и 1,4-бутилендиамин, причем первый является основным продуктом.

$$NC(CH_2)_4CN \longrightarrow H_2N(CH_2)_6NH_2 + \underline{CH_2(CH_2)_4CH_2NH}$$

$$NC(CH_2)_3CN \longrightarrow H_2N(CH_2)_5NH_2 + \underline{CH_2(CH_2)_3CH_2NH}$$

$$NC(CH_2)_2CN \longrightarrow H_2N(CH_2)_4NH_2 + \underline{CH_2(CH_2)_2CH_2NH}$$

Выход вторичного амина зависит также от температуры реакции, выделение аммиака облегчается при повышении температуры выше 150 °С. При использовании никелевых или кобальтовых катализаторов эту побочную реакцию можно подавить добавлением в реакционную систему аммиака. Если же гидрирование катализируется платиной, можно проводить восстановление в среде уксусного ангидрида, который ацилирует образующийся первичный амин и тем самым исключается возможность его присоединения к промежуточному имину [19]. Однако в этом случае необходима дополнительная стадия после гидрирования: гидролиз для выделения свободного амина.

Каталитическое гидрирование динитрилов никелем или кобальтом представляет собой важный промышленный метод производства алифатических диаминов. Разработаны периодический и непрерывный варианты процесса. В качестве примера укажем на процесс получения гексаметилендиамина гидрированием адипонитрила, подробные данные о котором приведены в разд. IV вместе с условиями синтеза других диаминов.

9—01030

2. АММОНОЛИЗ ДИГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

Алифатические диамины можно получить реакцией соответствующих дигалогенов с аммиаком. Однако реакция эта не останавливается на стадии образования первичного амина, а продолжается, давая смесь первичных, вторичных и третичных аминов. Роль побочной реакции можно уменьшить использованием в реакции объемистых алкилгалогенидов или избытка аммиака. Среди алкилгалогенидов наиболее реакционноспособными являются алкилиодиды, а наименее реакционноспособны алкилхлориды. Из соображений экономии в промышленности наиболее часто применяются алкилхлориды [20]

$$Cl(CH_2)_nCl + 2NH_3 \rightleftarrows H_2N(CH_2)_nNH_2 \cdot 2HCl.$$

Если являющиеся побочными продуктами вторичные и третичные амины легко отделяются от целевого первичного амина, то успешному внедрению этого метода в промышленность может и не помешать указанная побочная реакция, так как вторичные и третичные амины могут также иметь спрос. Аммонолиз применяется для промышленного производства этилендиамина (из 1,2-дихлорэтана). Найдены области потребления побочных полиаминов, содержание которых в продукте реакции достигает 50% от всего количества аминов. Реакцию проводят при нагревании выше 100 °С. Для поддержания высокой концентрации аммиака процесс рекомендуется вести при повышенном давлении. Амины получаются в виде хлоргидратов, для выделения их в виде свободного основания проводят нейтрализацию сильными щелочами

$$Cl(CH_2)_2Cl \xrightarrow[2)\ NaOH]{1)\ NH_3} H_2N(CH_2)_2NH_2 + H_2N(CH_2)_2NH(CH_2)_2NH_2 +$$
$$+ H_2N(CH_2)_2NH(CH_2)_2NH(CH_2)_2NH_2 \text{ и т. д.}$$

Для ускорения реакции алкилгалогенидов с аммиаком можно применять катализаторы. Превращение 1,4-дибромэтана в 1,4-бутилендиамин проводят в присутствии алюминия как катализатора [21]

$$Br(CH_2)_4Br \xrightarrow[Al]{NH_3} H_2N(CH_2)_4NH_2.$$

Окись магния является катализатором реакции аммиака с алкилгалогенидами, приводящей к образованию смеси первичных, вторичных и третичных аминов [22].

Для получения аминов в реакции с алкилгалогенидами вместо аммиака можно использовать другие реагенты. Шрив с сотр. [23, 24] исследовал действие амида натрия в жидком аммиаке на алкилхлориды и алкилбромиды. Однако нет данных о применении этой реакции к дигалогенидам. В какой-то степени близким аналогом этого способа является синтез диаминов получением из дибромалканов и магния реактивов Гриньяра с последующей обработкой последних О-метилгидроксиламином. Таким способом были синтезированы 1,5-пентаметилендиамин, 1,6-гексаметилендиамин и 1,10-декаметилендиамин, в качестве побочных продуктов получались соответствующие вторичные и третичные амины [25].

$$Br(CH_2)_nBr \xrightarrow[2)\ CH_3ONH_2]{1)\ Mg} H_2N(CH_2)_nNH_2 \qquad n=5,\ 6 \text{ и } 10$$

3. АМИНИРОВАНИЕ ГЛИКОЛЕЙ И АМИНОСПИРТОВ

Первичные спирты превращаются в амины при нагревании под давлением до высоких температур с использованием аммиака на катализаторе дегидратации (окиси алюминия) или в присутствии катализатора гидрирования, например никеля. Как и при аммонолизе алкилгалогенидов, обра-

зуется смесь первичных, вторичных и третичных аминов [26]

$$ROH \xrightarrow{NH_3} RNH_2 + R_2NH + R_3N.$$

Для получения аминов метод аминирования спирта, как правило, применяется только в лабораторных масштабах, что обусловлено как жесткостью условий реакции, так и тем, что образуется смесь различных продуктов. Вместе с тем полагают, что этот метод является перспективным и для использования в промышленности, так как, варьируя соотношение исходных веществ, условия реакции и катализатор, можно направлять процесс в сторону образования желаемых аминов. Хотя большинство работ, посвященных получению аминов таким способом, проводилось на одноатомных спиртах, положительные результаты были достигнуты также при использовании этого метода для синтеза алифатических диаминов из гликолей и аминоспиртов.

1,6-Гексаметилендиамин получают аминированием гександиола-1,6 на катализаторе никеле Ренея [27]. С целью подавления побочной реакции образования вторичного амина были разработаны условия повторного использования в реакции побочного продукта гексаметиленимина

$$HO(CH_2)_6OH \xrightarrow{NH_3,\ Ni} H_2N(CH_2)_6NH_2 + \underbrace{CH_2(CH_2)_4CH_2NH}.$$

Аминирование гликолей и аминоспиртов аммиаком в присутствии рутения на углероде в качестве катализатора приводит к образованию соответствующих диаминов [28]. Таким способом были получены диамины из пропандиола-1,2, гександиола-1,6, гептандиола-1,7, октандиола-1,8, декандиола-1,10 и изопропаноламина. Из-за склонности к образованию циклических соединений этиленгликоль, бутандиол-1,4 и пентандиол-1,5 не удалось использовать в таком процессе. Аминирование обычно проводится под давлением водорода. Известные из литературы условия процесса (223—232 °С и 910 атм) следует признать весьма жесткими.

Аминирование изопропаноламина можно проводить также с использованием никеля Ренея как катализатора при значительно более низких давлениях (75 кгс/см^2), получая желаемый 1,2-пропилендиамин с выходом 65% [29]. Так как исходный изопропаноламин легко получается взаимодействием аммиака и окиси пропилена, этот путь синтеза 1,2-пропилендиамина представляется перспективным для использования в промышленности.

$$\underset{\text{(эпоксид)}}{CH_2-CHCH_3}\ (\text{O}) \xrightarrow{NH_3} H_2NCH_2CH(OH)CH_3 \xrightarrow[Ni]{NH_3} H_2NCH_2CH(NH_2)CH_3$$

Следует отметить, что при аминировании в аналогичных условиях пропандиола-1,2 не удается получить 1,2-пропилендиамин, а вместо него с низким выходом образуется продукт частичного аминирования, 2-аминопропанол-1;

$$HOCH_2CH(OH)CH_3 \xrightarrow[Ni]{NH_3} HOCH_2CH(NH_2)CH_3$$

При использовании для аминирования гликолей первичного амина вместо аммиака получается соответствующий вторичный диамин. Описано [30] получение N, N′-диметил-1,6-гексаметилендиамина путем взаимодействия гександиола-1,6 с метиламином в присутствии водорода и как катализатора смеси окислов кобальта и меди

$$HO(CH_2)_6OH + 2CH_3NH_2 \xrightarrow[CoO-CuO]{H_2} CH_3NH(CH_2)_6NHCH_3.$$

4. ГОФМАНОВСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ДИАМИДОВ

При реакции амида с гипобромитом натрия, получающимся из брома и гидроокиси натрия, образуется первичный амин, содержащий на один атом углерода меньше, чем исходный амид. Промежуточным соединением в этой реакции является соответствующий изоцианат

$$RC(=O)NH_2 + NaOBr \longrightarrow [RNCO] \xrightarrow{H_2O} RNH_2$$

Имеется обстоятельный обзор Уэллиса и Лэйна [31] по этой реакции.

Известны данные о применении реакции Гофмана для получения диаминов из алифатических диамидов. Выход диаминов обычно составляет 50—60%. Исключением является сукцинамид, который в условиях реакции Гофмана дает не этилендиамин, а дигидроурацил [32]

$$H_2NC(=O)(CH_2)_2C(=O)NH_2 \longrightarrow \text{дигидроурацил}$$

В то же время из глутарамида и адипамида были получены 1,3-пропилендиамин и 1,4-бутилендиамин с выходом 54% [33] и 60% [34] соответственно. Алифатические диамины с более длинными цепями, например 1,6-гексаметилендиамин и 1,7-гептаметилендиамин, также были синтезированы исходя из соответствующих диамидов [31]. Запатентован двухстадийный способ получения 1,8-октаметилендиамина из себациновой кислоты через ее диамид с выходом 50% [35]

$$H_2NC(=O)(CH_2)_nC(=O)NH_2 \xrightarrow[NaOH]{NaOBr} H_2N(CH_2)_nNH_2, \quad n=3,\ 4,\ 6,\ 7 \text{ и } 8.$$

Реакция Гофмана представляет собой очень хороший общий препаративный метод получения аминов. Вместе с тем из-за низких выходов и многоступенчатости процесса в промышленном масштабе этот способ синтеза алифатических диаминов пока не нашел широкого применения.

5. РЕАКЦИЯ ШМИДТА ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И АЗОТИСТОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТЫ

Реакция Шмидта — очень эффективный препаративный способ превращения карбоновых кислот в амины через промежуточно образующиеся азиды. Самым эффективным катализатором этой реакции является концентрированная серная кислота. Обычно реакцию осуществляют путем взаимодействия азотистоводородной кислоты, образующейся in situ при действии серной кислоты на азид натрия, с карбоновой кислотой. За образованием амина следят по выделению углекислого газа и азота. Известны многочисленные модификации этого метода, нашедшие отражение в обзоре Рейнольдса и др. [36].

$$RCOOH + NaN_3 \xrightarrow{H_2SO_4} RNH_2 + CO_2 + N_2.$$

Алифатические диамины легко получаются реакцией Шмидта из соответствующих дикарбоновых кислот, содержащих на два атома углерода больше, чем требуемый диамин. При использовании в реакции янтарной и глутаровой кислот получают этилендиамин и 1,3-пропилендиамин в виде дипикрата с выходами 8% [37] и 65% [33] соответственно. Значительно

более высоких выходов диаминов (80—90%) удается достигнуть, проводя реакцию с дикарбоновыми кислотами, имеющими шесть и более атомов углерода [36, 38]:

$$HOOC(CH_2)_nCOOH \xrightarrow{HN_3} H_2N(CH_2)_nNH_2, \quad n=4,\ 8 \text{ и } 12.$$

Реакция Шмидта применима также к аминокислотам. Из ε-аминокапроновой кислоты был получен 1,5-пентаметилендиамин с выходом 70% [39]

$$H_2N(CH_2)_5COOH \xrightarrow{HN_3} H_2N(CH_2)_5NH_2.$$

Преимуществом реакции Шмидта по сравнению с реакцией Гофмана является то, что выход диаминов при использовании первой реакции, как правило, выше. Кроме того, благодаря одностадийности превращения дикарбоновой кислоты в диамин отпадает необходимость в промежуточном выделении амида, который нужен при использовании реакции Гофмана. Однако практическое использование реакции Шмидта в промышленности вряд ли возможно из-за высокой цены и опасности работы с азотистоводородной кислотой (токсичность и взрывоопасность).

6. СИНТЕЗ ПО ГАБРИЕЛЮ

Простым путем получения первичных аминов является реакция фталимида калия с галогеналкилом с последующим гидролизом образующегося N-алкилзамещенного имида. В отличие от аминирования галогеналкилов аммиаком этим способом получаются только первичные амины, не содержащие примесей вторичных или третичных аминов. В обзоре [40] рассмотрено применение реакции Габриеля для синтеза аминов

$$C_6H_4(CO)_2NK + RX \longrightarrow C_6H_4(CO)_2NR \xrightarrow{H^+} C_6H_4(COOH)_2 + RNH_2$$

Алифатические диамины образуются с очень хорошим выходом в результате реакции фталимида калия и нормальных α,ω-дибромалканов (табл. 2.2). Реакция Габриеля применяется в лабораторной практике для получения первичных аминов. В настоящее время этот метод не используется в промышленности, что обусловлено как многостадийностью метода, так и сравнительно высокой ценой получаемого продукта.

Таблица 2.2

СИНТЕЗ АЛИФАТИЧЕСКИХ ДИАМИНОВ ПО РЕАКЦИИ ГАБРИЕЛЯ

Амин	Выход, %	Литература
Этилендиамин	90	41
1,3-Пропилендиамин	96	41
1,4-Бутилендиамин	74	42
1,5-Пентаметилендиамин	Близок к количественному	43
1,6-Гексаметилендиамин	86	44

7. ДРУГИЕ СПОСОБЫ

Хорошим общим методом синтеза нормальных алифатических диаминов является каталитическое гидрирование лактимэфира в присутствии аммиака и кобальта как катализатора [45]. Исходный лактимэфир получают взаимодействием лактама с диалкилсульфатом

$$\underbrace{CH_2(CH_2)_{n-1}C}_{\text{цикл через NH}}{=}O + R_2SO_4 \longrightarrow \underbrace{CH_2(CH_2)_{n-1}C}_{\text{цикл через N}}{-}OR \xrightarrow[NH_3]{H_2} H_2N(CH_2)_{n+1}NH_2.$$

Само гидрирование проводят в автоклаве под давлением водорода, получая диамин с выходом 75—87%. Таким способом были синтезированы 1,4-бутилендиамин, 1,6-гексаметилендиамин, 1,8-октаметилендиамин и 1,12-додекаметилендиамин.

При синтезе алифатических диаминов другими методами, имеющими практическое значение, обычно применяются такие исходные вещества и условия реакции, которые характерны скорее для синтеза какого-то конкретного диамина, нежели представляют собой общие методы, применимые для получения целого класса подобных соединений. В качестве примера можно указать на восстановительное аминирование акрилонитрила или акролеина, приводящее к образованию 1,3-пропилендиамина, и получение таким же методом этилендиамина из оксиацетонитрила. Подробные данные о закономерностях указанных реакций, а также ряда других специальных методов синтеза диаминов рассмотрены в разд. IV.

Б. Алициклические диамины

1. ВОССТАНОВЛЕНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ ДИАМИНОВ

На процесс каталитического гидрирования ароматического ядра влияет тип заместителя в нем. Гидрирование аминозамещенных производных бензола, как правило, протекает намного труднее, чем гидрирование незамещенного ядра [46]. При использовании таких катализаторов, как никель, родий или рутений, гидрирование ароматических аминов до алициклических аминов проводят под давлением при высоких температурах. Для получения алициклических аминов в промышленности разработаны периодический и непрерывный варианты процесса. Этот метод считается наиболее экономически выгодным, что обусловлено как доступностью исходных ароматических аминов, так и одностадийностью реакции гидрирования.

С хорошим выходом *бис*-(*п*-аминоциклогексил)метан легко получается при гидрировании 4,4'-диаминодифенилметана в присутствии окиси кобальта, активированной щелочью [47], или двуокиси рутения [48].

$$H_2N-C_6H_4-CH_2-C_6H_4-NH_2 \xrightarrow{H_2} H_2N-C_6H_{10}-CH_2-C_6H_{10}-NH_2$$

В результате гидрирования замещенных фенилендиаминов на рутениевых катализаторах, например рутении, нанесенном на углерод, или двуокиси рутения, с очень хорошим выходом получаются соответствующие диаминоциклогексаны. В частности, таким способом были синтезированы 1,3-диаминоциклогексан [49], 1,4-диаминоциклогексан [49] и метилдиаминоциклогексаны [50].

$$R-C_6H_3(NH_2)_2 \xrightarrow{H_2} R-C_6H_9(NH_2)_2$$

R = H или CH_3

Вещества, которые применяют для синтеза исходных фенилендиаминов, например динитробензолы или нитроанилины, можно прямо в одну стадию гидрировать до соответствующих диаминоциклогексанов. Действительно, предпочтительным методом получения 1,3-диаминоциклогексана и 1,4-диаминоциклогексана является гидрирование *м*-нитробензола и *п*-

нитроанилина соответственно [51]

$$O_2N-C_6H_4-NO_2 \longrightarrow H_2N-C_6H_4-NO_2 \longrightarrow H_2N-C_6H_{10}-NH_2$$

2. ПЕРЕГРУППИРОВКА ДИАЗИДОВ ПО КУРЦИУСУ

Реакция Курциуса заключается в перегруппировке азидокарбоновой кислоты до изоцианата с последующим гидролизом до амина. Смитом опубликован обзор по этой реакции [52]. В экспериментальном отношении этот метод состоит из ряда стадий, начиная с получения производного карбоновой кислоты. Азид получают реакцией хлорангидрида кислоты с азидом натрия или взаимодействием сложного эфира кислоты с гидразином и последующим диазотированием азотистой кислотой. Перегруппировку азида в изоцианат можно проводить в среде этанола, получая при этом соответствующий уретан, при последующем гидролизе которого получается амин

$$RC(O)N_3 \longrightarrow [RNCO] \xrightarrow{C_2H_5OH} RNHC(O)OC_2H_5 \xrightarrow{H_2O} RNH_2.$$

Реакцией Курциуса были получены 1,4-диаминоциклогексан [52] и 1,3-диаминоциклогексан [53] исходя из диэфиров дикарбоксициклогексанов. Однако из-за многостадийности метода и высокой цены применяемых исходных веществ указанная реакция используется только в лабораторной практике.

В. Пиперазины

Пиперазин и его С-алкилзамещенные гомологи представляют собой циклические вторичные диамины. Так как по своей структуре они сильно отличаются от алифатических и алициклических диаминов, вышеописанные общие методы синтеза неприменимы для получения пиперазинов. Общим промышленным методом синтеза пиперазинов является циклоаминирование соответствующих замещенных алканоламинов в присутствии катализатора. Пиперазин получают взаимодействием моноэтаноламина с водородом и аммиаком, пропуская реакционную смесь через неподвижный слой катализатора, в качестве которого используется сплав никеля, меди и хрома [54].

$$2H_2NCH_2CH_2OH \xrightarrow[NH_3]{H_2} \text{пиперазин (HN}(CH_2CH_2)_2\text{NH)}$$

2-Метилпиперазин [55], 2,5-диметилпиперазин [56] и 2,6-диметилпиперазин [57] получают циклизацией N-(2-оксипропил)этилендиамина, изопропаноламина и диизопропаноламина соответственно в аналогичных условиях. Никелевые катализаторы применяются как в виде шлама, так и на носителе.

$$H_2NCH_2CH_2NHCH_2CH(CH_3)OH \longrightarrow \text{2-метилпиперазин}$$

$$2NH_2CH_2CH(CH_3)OH \rightarrow \text{2,5-диметилпиперазин}$$

$$HN(CH_2CH(CH_3)OH)_2 \rightarrow \text{2,6-диметилпиперазин}$$

В разд. IV приведены другие исходные вещества, использующиеся для получения пиперазинов реакцией циклоаминирования. Существует также ряд специальных способов получения индивидуальных соединений ряда пиперазина. Так, сам пиперазин получают димеризацией этиленимина [58] и щелочным гидролизом N,N′-ди-(*п*-нитрозофенил)пиперазина, образующегося при конденсации 1,2-дибромэтана и *п*-нитрозоанилина [59]:

$$2\ CH_2{-}CH_2\ (NH) \rightarrow \text{пиперазин}$$

$$2\ ON{-}C_6H_4{-}NH_2 + 2Br(CH_2)_2Br \rightarrow \text{N,N'-ди}(C_6H_4NO)\text{пиперазин} \xrightarrow{KOH} \text{пиперазин}$$

Пиперазин и 2,5-диалкилзамещенные пиперазины можно получить восстановлением соответствующих 2,5-дикетопиперазинов. При этом сначала синтезируют из двух молекул α-аминокислот или их сложных эфиров 2,5-дикетопиперазин, который легко дает соответствующий пиперазин в результате каталитического гидрирования, электрохимического восстановления или под действием натрия и спирта. Однако этот способ имеет чисто академический интерес. В обзоре Пратта [60] рассмотрены синтез и восстановление 2,5-дикетопиперазинов

$$2H_2NCH(R)COOH \rightarrow \text{3,6-R}_2\text{-2,5-дикетопиперазин} \xrightarrow{H_2} \text{2,5-R}_2\text{-пиперазин}$$

Имеется сообщение о синтезе 2,6-диметилпиперазина из соответствующего производного 3,5-дикетопиперазина [61].

Г. Ксилилендиамины

Так как *м*- и *п*-ксилилендиамины в своем составе имеют бензольные ядра, их иногда относят к разряду ароматических диаминов. В первых работах *м*-ксилилендиамин получали с выходом 38% по реакции Габриеля из *м*-ксилилендибромида и *о*-фталимида [62]. Применяющийся в настоящее время промышленный способ синтеза ксилилендиаминов заключается в реакции каталитического гидрирования соответствующих фталонитрилов. Исходными веществами здесь являются тере- и изофталевые кислоты [63] или *п*- и *м*-ксилолы [8].

$$HOOC{-}C_6H_4{-}COOH \xrightarrow[-H_2O]{NH_3} NC{-}C_6H_4{-}CN \xrightarrow{H_2} H_2NCH_2{-}C_6H_4{-}CH_2NH_2$$

$$H_3C{-}C_6H_4{-}CH_3 \xrightarrow[O_2]{NH_3} NC{-}C_6H_4{-}CN$$

Восстановление нитрилов в амины является общим синтетическим методом получения последних и уже было рассмотрено. Более подробные сведения о производстве ксилилендиаминов можно найти в разд. IV, С.

IV. СИНТЕЗ

Этот раздел посвящен рассмотрению специальных методов синтеза отдельных диаминов. Вначале просто перечисляются различные способы синтеза того или иного мономера. Поскольку в настоящее время не все мономеры вырабатываются в промышленности, то достаточно подробно обсуждаются как промышленные, так и препаративные методы синтеза. Как правило, исходные вещества для синтеза диаминов производятся в больших количествах и поэтому легкодоступны, в остальных случаях даются ссылки на их источник или способ получения.

А. Этилендиамин

Исходными веществами для получения этилендиамина в промышленности являются 1,2-дихлорэтан, этиленгликоль, синильная кислота и этаноламин. Наибольшее распространение получил аммонолиз 1,2-дихлорэтана, положенный в основу ряда запатентованных способов синтеза этого диамина [64—69]:

$$ClCH_2CH_2Cl + NH_3 \longrightarrow H_2NCH_2CH_2NH_2.$$

По этому методу этилендиамин получают в виде хлоргидрата, свободный диамин выделяют в результате нейтрализации. Наряду с этилендиамином в этом процессе получаются такие ценные побочные продукты, как диэтилентриамин и триэтилентетрамин.

Из этиленгликоля этилендиамин получают аминированием в присутствии водорода и как катализатора сплава никеля и меди, нанесенного на окись алюминия [70]

$$HOCH_2CH_2OH + NH_3 \longrightarrow H_2NCH_2CH_2NH_2.$$

Побочным продуктом является пиперазин.

Третий метод заключается в восстановительном аминировании оксиацетонитрила (циангидрина формальдегида) аммиаком и водородом в присут-

ствии окиси кобальта в качестве катализатора [71]. Этилендиамин можно получить также прямой реакцией формальдегида и цианистого водорода с аммиаком и водородом в присутствии кобальтового катализатора без выделения промежуточно образующегося оксиацетонитрила [72].

Модификацией этого метода является гидрирование аминоацетонитрила, получающегося аминированием оксиацетонитрила [73—75].

$$HCHO + HCN \longrightarrow HOCH_2CN \xrightarrow{NH_3} H_2NCH_2CN \xrightarrow{H_2} H_2NCH_2CH_2NH_2.$$

Во всех вышеуказанных реакциях с участием формальдегида и цианистого водорода этилендиамин образуется с очень высоким выходом. Вместе с тем с экономической точки зрения эти методы оказываются неконкурентоспособными с менее эффективным способом синтеза через 1,2-дихлорэтан, в котором получаются также ценные побочные продукты. Недостаток процесса гидрирования также в неустойчивости промежуточного ацетонитрильного производного.

Этилендиамин получают также аминированием этаноламина на никеле Ренея как катализаторе [76]

$$HOCH_2CH_2NH_2 + NH_3 \longrightarrow H_2NCH_2CH_2NH_2.$$

При этом образуются также пиперазин и диэтилентриамин. Меняя условия реакции, можно регулировать относительный выход указанных аминов.

1. ПОЛУЧЕНИЕ ИЗ ДИХЛОРЭТАНА

Реакцию 1,2-дихлорэтана с аммиаком, как правило, проводят под давлением в водной среде. Для того чтобы уменьшить выход побочных продуктов реакции, необходим избыток аммиака. Николайсен [64] в 1957 г. описал метод получения этилендиамина из 1,2-дихлорэтана и водного аммиака в ректификационной колонке. В верхней части колонки температуру поддерживают на уровне 30—40 °С, нижнюю же ее часть нагревают до 100—200 °С. Давление можно изменять от атмосферного до 21 атм. В колонку загружают дихлорэтан, воду и аммиак. Образование этилендиамина имеет место в средней зоне колонки. Избыток аммиака конденсируется наверху и может возвращаться целиком в реакционную зону или поступать в нижние зоны колонки. Хлоргидрат этилендиамина в нижней части колонки нейтрализуется при пропускании каустической соды в колонку в точке, расположенной в нижней части колонки, где нет большого количества 1,2-дихлорэтана. Температуру нижней зоны колонки необходимо поддерживать на таком уровне, чтобы обеспечивалось поступление растворенного аммиака и 1,2-дихлорэтана в среднюю зону для продолжения процесса. В непрерывном процессе соотношение аммиака и 1,2-дихлорэтана должно приближаться к теоретическому, а эквивалентные количества образующегося этилендиамина выводятся из нижней части колонки.

Процесс можно вести в колпачковой или насадочной колонке высотой 10 м и поперечным сечением 0,24 м^2. 1,2-Дихлорэтан подается со скоростью 45 кг/ч в колонку в точке, лежащей ниже верхней тарелки. Свежий безводный аммиак дозируют со скоростью 16 кг/ч в колонку, причем место его ввода находится на высоте одной третьей длины колонки, считая от ее днища. Каустическая сода в виде 40%-ного раствора поступает со скоростью 90 кг/ч, ввод ее расположен на расстоянии одной пятой высоты колонки, считая от днища, вода подается со скоростью 140 кг/ч в колонку в месте расположения второй верхней тарелки. Тепло, выделяющееся при реакции, расходуется на поддержание процесса. Находящиеся в равновесии на верхней тарелке жидкость и пар представляют собой по существу безводный аммиак. Газообразный аммиак при 38 °С и избыточном давлении 17,5 кг/см^2 отводится из крышки колонки. Затем он направляется в холодильник со ско-

ростью 256 кг/час, где дополнительно охлаждается до ~35 °С. Примерно половина всего количества аммиака снова поступает на верхнюю тарелку колонки в виде конденсата, стекающего из холодильника, а другая его половина, пройдя через ресивер, поступает в реакционную зону (середину) колонки. Соотношение аммиака и 1,2-дихлорэтана составляет 33 : 1. Уровень жидкости на дне колонки регулируется таким образом, чтобы была обеспечена необходимая подача жидкости в подогреватель колонки, из которого образующиеся пары возвращаются на дно колонки. Кубовый остаток, не содержащий аммиака, и 1,2-дихлорэтан также частично направляются в подогреватель. Кубовый остаток удаляется из колонки при 140 °С и представляет собой водный раствор ~9% этилендиамина и 18% хлористого натрия. Выход этилендиамина в таком процессе составляет 65% [64, 77].

Аналогичный процесс производства этилендиамина запатентован фирмой Jefferson в 1968 г. [69]. Сообщаются подробности выделения безводного этилендиамина из водного раствора этилендиамина и хлористого натрия. Для очистки продукт реакции, выходящий из колонки, подвергают разгонке, собирая азеотропную смесь воды с амином. После обработки 70%-ным раствором каустической соды азеотропную смесь перегоняют, получая безводный этилендиамин. На практике это осуществляют следующим образом. Сырой продукт реакции, содержащий амин и хлористый натрий, разгоняют при 180 °С. При этом отгоняется азеотропная смесь аминов с водой. Часть воды и весь аммиак удается из такой смеси удалить дополнительной разгонкой. Кубовый остаток после такой перегонки содержит менее 30% воды и соответственно более 70% аминов. Побочные амины остаются в кубовом остатке после третьей перегонки. Водный дистиллят, не содержащий практически побочных продуктов реакции, для уменьшения содержания воды в водном растворе этилендиамина до менее чем 10% обрабатывают противоточно при 70—100 °С 70%-ным раствором каустической соды. Затем раствор амина перегоняют при атмосферном давлении или в вакууме и получают этилендиамин, содержащий только следы воды. Приводится пример противоточной экстракции воды, согласно которому 100 ч. 77 вес.%-ного раствора этилендиамина вводят в контакт с 90 ч. 73 вес.%-ного раствора каустической соды, получая 85 ч. экстракта, содержащего 92% этилендиамина, и примерно 105 ч. раффинатной фракции, содержащей примерно 62 вес.%-ного раствора каустической соды.

2. ПОЛУЧЕНИЕ ИЗ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ

В 1964 г. появилось сообщение [70] о получении этилендиамина аминированием этиленгликоля аммиаком в присутствии водорода и сплава никеля и меди на окиси алюминия как катализатора гидрирования. Этот жидкофазный процесс с закрепленным слоем катализатора заключается в пропускании водного раствора этиленгликоля, аммиака и водорода в подогреватель. Образующуюся смесь нагревают до 220—270 °С при давлении 210—420 атм. Затем нагретую смесь пропускают через реактор, в котором находится катализатор гидрирования, представляющий собой 5—18 вес.% никеля и 5—18 вес.% меди, нанесенные на активированную окись алюминия. Выходящий из реактора газообразный поток охлаждают, а водород и аммиак отводятся и пускаются в повторный цикл. После дополнительной отгонки растворенного аммиака водный раствор для выделения водной фракции этилендиамина, пиперазиновой фракции и непрореагировавшего этиленгликоля подвергают разгонке, причем наиболее высококипящую фракцию выбрасывают. Регенерированный этиленгликоль пускают в повторный цикл. Водную этилендиаминовую фракцию можно высушить азеотропной перегонкой с бензолом. Для лучшего понимания процесса приводится следующий пример.

В подогреватель помещают 810 ч, 50%-ного водного раствора этиленгликоля, 7 ч. водорода и 2975 ч. аммиака. Молярное соотношение этиленгликоля, водорода и аммиака составляет 1,0 : 0,54 : 26,8. Температуру в подогревателе поддерживают на уровне 250 °С, давление — 300 атм. Нагретую в подогревателе реакционную смесь с объемной скоростью 12,8 $ч^{-1}$ пропускают через реактор, заполненный катализатором, представляющим собой активированную окись алюминия с нанесенными на нее 12 вес.% меди и 16 вес.% никеля. Катализатор получают плавлением смеси 475 ч. нитрата никеля и 396 частей нитрата меди во вращающемся барабане из нержавеющей стали, нагреваемом газом; к смеси добавляют 408 ч. активированной окиси алюминия размером 10—20 меш. Такую смесь нагревают до 400—800 °С до окончательного превращения нитратов в окислы указанных металлов. Для удаления рудной мелочи катализатор просеивают, а непосредственно перед употреблением окислы восстанавливают до никеля и меди путем нагревания с водородом при 400 °С и атмосферном давлении. После 5-минутной реакции выходящий из реактора продукт реакции через сливные вентили направляется в емкость, где происходит удаление аммиака и водорода. Для освобождения от аммиака жидкая фаза отгоняется из указанного приемника. При этом получают 494 ч. водного этилендиамина, 15,6 ч. пиперазина и 250 ч. не вступившего в реакцию этилеигликоля. Водную этилендиаминовую фракцию высушивают азеотропной отгонкой с бензолом, получая 68,6 ч. весьма чистого этилендиамина. В расчете на прореагировавший этиленгликоль выход этилендиамина составляет 46%.

3. ПОЛУЧЕНИЕ ИЗ ФОРМАЛЬДЕГИДА И ЦИАНИСТОГО ВОДОРОДА

Одностадийный процесс получения этилендиамина реакцией формальдегида, цианистого водорода, аммиака и водорода в присутствии кобальтового катализатора описан Немецем с сотр. в 1963 г. [72]. Этот непрерывный процесс проводят под давлением с закрепленным слоем катализатора. Так, в трубчатый реактор высокого давления внутренним диаметром 37,5 мм загружают 1 л кобальта на кизельгуре (60% Со) с размером частиц 3 × 3 мм, полученного восстановлением окиси кобальта водородом при 120—140 °С. В реактор подают водород (60 г/ч) при 130 °С и жидкую смесь аммиака (2100 г/ч), цианистого водорода (95 г/ч) и 37%-ного формальдегида (288 г/ч), предварительно нагретую до 110 °С. Ток водорода содержит примерно 75% возвратного водорода, 25% свежего водорода и небольшое количество аммиака. В свою очередь аммиак состоит на 97% из возвратного и на 3% из свежего аммиака. Реакцию проводят в реакторе при 105—120 °С и давлении 339 атм. Выходящий продукт реакции пропускают через выпарную колонку и охлаждают до 15 °С, при этом водород удаляется и поступает в линию его подачи в реактор. Давление жидкого продукта реакции снижают до 19,4 атм и перегоняют его, следя, чтобы температура паров составляла 50—55 °С, а температура в кубе была 210—220 °С. Удаляющийся при этом аммиак конденсируют и пускают в повторный цикл. Кубовый остаток доводят до атмосферного давления. В нем содержится 40% этилендиамина, 4% высшего амина и 56% воды. Выход этилендиамина достигает 86%, а с учетом всех аминов он составляет 95% в расчете на загруженные формальдегид и цианистый водород.

а. Через оксиацетонитрил

Условия превращения оксиацетонитрила в этилендиамин, которые приводит Шольц с сотр. [71], весьма близки только что описанным условиям синтеза этилендиамина исходя из формальдегида и цианистого водорода. 1,8 л таблетированной восстановленной окиси кобальта (катализатора)

загружают в трубчатый реактор длиной 1,6 м и внутренним диаметром 4,35 см. Через реактор при 100 °С и давлении 315 атм пропускают 50%-ный водный раствор технического оксиацетонитрила (240 г/ч), жидкий аммиак (2 л/ч) и водород (1260 л/ч). Выходящий из реактора продукт собирают и декомпрессируют. Водород и аммиак можно повторно использовать в реакции. Жидкий продукт реакции перегоняют при атмосферном давлении, получая 111 г этилендиамина в час (88% теоретического выхода). Вслед за ним перегоняются со скоростью 8 г/ч высшие амины, главным образом диэтилентриамин и триэтилентетрамин. Суммарный выход аминов, получающихся этим методом, достигает 94%.

б. Через аминоацетонитрил

Исходный аминоацетонитрил неустойчив при хранении, поэтому его используют сразу же после приготовления. Получают его реакцией формальдегида, цианистого водорода и аммиака в воде [78] или аминированием водного раствора оксиацетонитрила [75, 79]. Гроггинс [80] описал процесс синтеза глицина, в котором в качестве промежуточного продукта реакции получается водный раствор аминоацетонитрила. Согласно приведенной методике, цианистый водород добавляется к водному формальдегиду при 20—30 °С и после упаривания в вакууме получают 85%-ный раствор оксиацетонитрила. 20 кг такого раствора затем медленно добавляют к 40 л безводного аммиака в автоклаве, охлаждаемом водой. Продолжительность реакции 4 ч, конечное давление составляет 10—12 атм.

Фирмой Du Pont разработан процесс получения этилендиамина с использованием непосредственно реакционного водного раствора аминоацетонитрила, который вначале подвергается однократной отгонке для получения несколько более чистого водного раствора аминоацетонитрила. Последний используется в процессе последующего каталитического гидрирования. Для очистки водный раствор аминоацетонитрила, содержащий аммиак, нагревают до 70 °С, при этом удается освободиться от основного количества аммиака. После этого его охлаждают до 5—10 °С, фильтруют и подают в систему очистки, которая состоит из трех отдельных ступеней. Каждая ступень представляет последовательно соединенные трубчатый реактор из нержавеющей стали длиной 1,85 м и внутренним диаметром 13 мм с рубашкой и циклон высотой 2,4 м и внутренним диаметром 125 мм. На первой и второй ступенях поддерживают давление 40 мм рт. ст., третья ступень находится под давлением 12—25 мм рт. ст. Продолжительность нагревания на каждой ступени составляет менее 3 мин. Фильтрат подают на первую ступень. Температура паров 75 °С. Пары, образующиеся на первой ступени, конденсируются и подаются на вторую ступень. Жидкая фракция от первой ступени поступает на третью ступень, куда также подается вода в количестве 36 г на каждые 450 г загрязненного нитрила, поступающего на очистку. Пары, образующиеся на третьей стадии при 80 °С, конденсируются и направляются на вторую ступень, жидкая же фракция выбрасывается. Жидкая фракция со второй ступени пускается на первую ступень для повторного цикла. Пары, получающиеся на второй ступени при 72 °С, конденсируются, превращаясь в бесцветный водный раствор аминоацетонитрила. Полученный в результате такой обработки очищенный водный раствор содержит от 25 до 75% аминоацетонитрила. Оптимальной концентрацией для гидрирования является 55—70%. Этот раствор охлаждают быстро до 5 °С и не более чем через 30 мин направляют в реактор для гидрирования, где получается этилендиамин.

Гидрирование проводят в вертикальном автоклаве из нержавеющей стали патронного типа высотой 1,85 м и внутренним диаметром 52 мм. В реакционную зону помещают восстановленный кобальтовый катализатор,

полученный обработкой таблеток окиси кобальта размером 5 мм водородом при 250—450 °С. Смесь водного аминоацетонитрила, содержащая 110—680 г воды и 3,6 кг аммиака на 450 г аминоацетонитрила, и водорода (14—28 м³) пропускаются через реактор снизу вверх. Объемная скорость нитрила составляет примерно 0,15. Гидрирование проводят при 95—130 °С и давлении 300 атм. Продолжительность процесса достигает 80 ч, при этом удается добиться 92,5%-ного превращения аминоацетонитрила в этилендиамин.

Б. 1,2-Пропилендиамин

Дарцен [81] в 1939 г. получил 1,2-пропилендиамин с высоким выходом реакцией 1,2-дихлорпропана с водным аммиаком. Однако этот процесс идет очень медленно (8 дней при 78—80 °С). Два других метода заключаются в восстановлении 1,2-динитропропана окисью платины [82] и 1-нитро-2-аминопропана в присутствии никеля Ренея [83]. Оба эти метода не нашли практического применения.

В промышленности 1,2-пропилендиамин получают аминированием изопропаноламина в присутствии аммиака и катализатора гидрирования [29]. Изопропаноламин, который получается взаимодействием аммиака и окиси пропилена [84], является легкодоступным соединением.

$$H_2N-CH_2\underset{|}{\overset{OH}{}}CHCH_3 \xrightarrow[Ni]{NH_3} H_2NCH_2\overset{NH_2}{\overset{|}{C}}HCH_3$$

Аминирование проводят в автоклаве, предназначенном для работы под давлением не ниже 140 атм. Процесс проводят с практически эквимолярными количествами аммиака и изопропаноламина. В процессе используют обычные катализаторы гидрирования, например никель, кобальт и хромит меди. Реакцию можно вести в присутствии водорода, который обеспечивает необходимое давление и не дает реакционной смеси сильно окрашиваться. Процесс проводят под давлением 70—105 атм при 180 °С в течение нескольких часов, причем образующийся 1,2-пропилендиамин выделяют разгонкой продукта реакции.

В конкретном случае в автоклав загружают смесь 2640 г (35,2 моля) изопропаноламина, 485 г (28,5 моля) безводного аммиака и 75 г никеля Ренея на содержащей металл основе. Смесь нагревают до 185 °С при перемешивании в течение 8 ч в присутствии водорода. Максимальное давление составляет 77 атм. Автоклав охлаждают, избыточное давление сбрасывают, а реакционный продукт отфильтровывают и перегоняют, получая 1,2-пропилендиамин с т. кип. 120 °С и выходом 65% теоретического [81]. В кубовом остатке содержатся непрореагировавший изопропаноламин и небольшие количества вышекипящих веществ.

В. 1,3-Пропилендиамин

Основными исходными веществами, применяющимися в синтезе 1,3-пропилендиамина, являются акрилонитрил и акролеин. Имеются патенты на получение этого диамина реакцией акрилонитрила с аммиаком и водородом в присутствии катализатора гидрирования [85, 86]

$$CH_2=CHCN+NH_3 \xrightarrow[\text{катализатор}]{H_2} H_2N(CH_2)_3NH_2.$$

Достоинство этого метода — в высоком выходе диамина.

1,3-Пропилендиамин получают также взаимодействием акролеина с аммиаком [87] или мочевиной с последующим гидрированием (в последнем случае) промежуточно образующегося соединения [88]

$$CH_2{=}CHCHO \xrightarrow{H_2,\ NH_3,\ Ni} H_2N(CH_2)_3NH_2$$

$$CH_2{=}CHCHO \xrightarrow{H_2NCONH_2} \text{(гексагидропиримидин-2-он-4-ил)}{-}NHCONH_2 \xrightarrow[Ni]{H_2} \text{гексагидропиримидин-2-он} \xrightarrow{H_2O} H_2N(CH_2)_3NH_2$$

Описан также синтез этого диамина реакцией акрилонитрила с этиленгликолем с последующим гидрированием промежуточно образующегося этилен-*бис*-оксидипропионитрила в присутствии аммиака [89]

$$CH_2{=}CHCN + HOCH_2CH_2OH \longrightarrow NC(CH_2)_2O(CH_2)_2O(CH_2)_2CN \xrightarrow[HN_3]{H_2} H_2N(CH_2)_3NH_2.$$

1. ПОЛУЧЕНИЕ ИЗ АКРИЛОНИТРИЛА

а. Непрерывный процесс

Известен непрерывный процесс получения 1,3-пропилендиамина с закрепленным или движущимся слоем, исходя из акрилонитрила и аммиака [86]. При этом как побочный продукт образуется ди-(3-аминопропил)амин, так что суммарный выход аминов, получающихся в этом процессе, достигает 97%. Согласно этому способу акрилонитрил тщательно перемешивают с большим избытком жидкого аммиака (примерно 12 ч. аммиака на 1 ч. акрилонитрила) и нагревают до 70 °С. Аммиак применяется в большом избытке, чтобы снизить выход таких побочных продуктов реакции, как ди-(2-цианоэтил)амин и ди-(3-аминопропил)амин. Затем эту смесь пропускают вместе с водородом через трубчатый реактор, содержащий катализатор, окись кобальта, которую предварительно восстанавливают водородом в автоклаве под давлением 50—350 атм при 300—500 °С. Расход водорода в процессе составляет 600—800 л на каждый килограмм жидкой смеси. Процесс проводят при 90—120 °С и давлении водорода 300 атм. Выходящий из трубчатого реактора жидкий продукт реакции разгоняют. Ниже приводятся подробные данные о получении 1,3-пропилендиамина таким способом.

Через подогреватель в течение 1 ч пропускают 8,2 ч. акрилонитрила и жидкий аммиак (110 ч.) под давлением 300 атм. Нагревают реакционную смесь до 85 °С и непрерывно подают вместе с водородом в нижнюю часть вертикального аппарата, заполненного гранулированной восстановленной окисью кобальта. Реакцию ведут при 90—110 °С, дополнительное тепло подается за счет нагревания поступающего водорода до более высокой температуры. Продукт реакции выводится через крышку аппарата в теплообменник, а из него — в сепаратор, где отделяется избыток водорода, направляющийся снова в реактор. Затем для выделения избытка аммиака в жидком виде продукт реакции перегоняют под давлением. Остаток перегоняют сначала при атмосферном давлении, а затем для выделения аминов в вакууме. Выход чистого (т. кип. 136—138 °С) 1,3-пропилендиамина за 1 ч составляет 7,15 ч., кроме этого, получают также 3,1 ч. ди-(3-аминопропил)амина (т. кип. 95—97 °С/3 мм рт. ст.). В расчете на взятый акрилонитрил суммарный выход аминов составляет 93%.

б. Периодический процесс

Периодический процесс, в котором наряду с акрилонитрилом и аммиаком применяются вода и высококипящий растворитель, например дипропиленгликоль, описан в патенте фирмы Standard Oil Company [85]. Процесс проводят в автоклаве, снабженном мешалкой, в который загружают смесь исходных веществ, катализатор гидрирования (например, никель Ренея, акрилонитрил, аммиак, дипропиленгликоль) и воду. Реагенты загружаются в следующих молярных соотношениях: 0,1 моля катализатора и 22—24 моля аммиака в расчете на акрилонитрил, 0,15—0,4 моля воды по отношению к аммиаку. Дипропиленгликоль добавляют в таком количестве, чтобы получить 83—95 об.% гликоля на сумму объемов гликоля и воды. Гидрирование проводят при 75—155 °С в течение 3 ч под давлением 25—50 атм. В конце реакции температуру обычно быстро понижают. Продукт реакции выделяют с помощью перегонки, причем предварительно удаляют небольшие количества аммиака и воды. Выход 1,3-пропилендиамина составляет 78,5%, кроме того, с 3%-ным выходом в качестве побочного продукта получается *н*-пропиламин.

2. ПОЛУЧЕНИЕ ИЗ АКРОЛЕИНА

1,3-Пропилендиамин получается с выходом 34% в результате прямого аминирования акролеина аммиаком с последующим гидрированием водородом на никеле Ренея в смеси метанола с водой [87]. Выход диамина удалось довести до 52% путем проведения конденсации акролеина с мочевиной и гидрированием образующегося 4-уреидотетрагидро-2-пиримидона до тетрагидропиримидона с гидролизом последнего до 1,3-пропилендиамина [87]. Ниже приводится методика синтеза этого диамина последним способом.

К раствору 2 молей мочевины и 6 г концентрированной азотной кислоты в 120 г воды по каплям добавляют 1 моль акролеина. В процессе добавления температуру раствора поддерживают на уровне 65 °С. 208 г (69%) образующейся смеси нейтрализуют гидроокисью натрия. К этому раствору добавляют 3 г никеля Ренея и смесь подвергают гидрированию под давлением 70—105 атм при 150 °С, пока количество поглощенного водорода не достигнет 1 моля на 1 моль загруженного акролеина. Катализатор удаляют фильтрацией. После добавления 80 г гидроокиси натрия смесь перегоняют при атмосферном давлении для гидролиза производного мочевины. Когда на стенках перегонного аппарата начинает появляться твердый налет, перегонку продолжают, пропуская через реакционную смесь пар. Все отогнанные фракции объединяют, подкисляют и испаряют досуха. В результате последующей обработки остатка 40%-ной гидроокисью натрия, последующей экстракции эфиром и перегонки эфирных экстрактов получают 18,3 г 1,3-пропилендиамина с т. кип. 136—138 °С. Дополнительное количество амина (8,1 г) удается получить путем экстракции продукта отгонки с водяным паром этанолом и перегонки экстракта. Таким образом, в расчете на акролеин суммарный выход диамина достигает 52%.

Г. 1,4-Бутилендиамин

1,2-Бутилендиамин получают гидрированием сукцинонитрила [90], реакцией тетрагидрофурана с бромистым водородом с последующим аммонолизом образующегося 1,4-дибромбутана аммиаком [21, 91] и реакцией пирролидона-2 с диметилсульфатом с образованием бутиролактимметилового эфира, который подвергают каталитическому гидрированию в присутствии аммиака [45]. Ниже приводятся подробные данные о получении этого диамина исходя из сукцинонитрила, пирролидона-2 и 1,4-дибромбутана.

1. ПОЛУЧЕНИЕ ИЗ СУКЦИНОНИТРИЛА

Исходный сукцинонитрил можно получить путем взаимодействия акрилонитрила с цианистым водородом [92]. При восстановлении сукцинонитрила водородом в присутствии такого катализатора, как никель, но без аммиака или другого разбавителя 1,4-бутилендиамин удается получить только с низким выходом. Основными побочными продуктами являются пирролидин и аммиак. Фирмой Du Pont разработан способ получения этого диамина с удовлетворительным выходом проведением гидрирования в присутствии избытка аммиака, причем продукт реакции практически не содержит циклических побочных продуктов. Этот процесс может быть периодическим или непрерывным. Ниже дается детальное описание обоих способов.

$$CH_2{=}CHCN \xrightarrow{HCN} NC(CH_2)_2CN \xrightarrow{H_2} H_2N(CH_2)_4NH_2.$$

а. Непрерывный процесс

В футерованный серебром вертикальный аппарат наружным диаметром 45 мм и высотой 560 мм загружают кобальтовый катализатор с размером частиц 8—14 меш, который получают восстановлением чистой гранулированной окиси кобальта водородом при 250—450 °С. За время одного цикла (5,67 ч) через аппарат пропускают 1980 ч. смеси, содержащей 1570 ч. аммиака и 410 ч. сукцинонитрила, и вместе с нею водород. Реакцию проводят под давлением водорода приблизительно 700 атм. Газообразный продукт реакции отводится из реактора со скоростью 0,1 $м^3$ в час. После испарения аммиака продукт (220 ч.) перегоняют и получают 192 ч. чистого 1,4-бутилендиамина с т. кип. 158-159 °С и т. пл. 27 °С.

б. Периодический процесс

В качающийся автоклав, футерованный серебром, загружают 376 ч. сукцинонитрила, 7000 ч. аммиака и 80 ч. восстановленного кобальта как катализатора. Реакцию проводят под давлением водорода 700 атм при 80 °С в течение 1 ч. По окончании реакции реакционную смесь фильтруют для удаления катализатора и фильтрат перегоняют, получая 1,4-бутилендиамин с выходом 90,8%.

2. ПОЛУЧЕНИЕ ИЗ ПИРРОЛИДОНА

В промышленности пирролидон-2 получают из формальдегида и ацетилена по следующей схеме [93]:

$$2CH_2O + HC \equiv CH \longrightarrow HOCH_2C \equiv CCH_2OH \xrightarrow{H_2}$$

$$\longrightarrow HO(CH_2)_4OH \xrightarrow[120-250^\circ C]{Cu} \text{(бутиролактон)} \xrightarrow[230^\circ C,\ 20-40\ атм]{NH_3} \text{(пирролидон-2)}$$

Промежуточный бутиролактон образуется окислением тетрагидрофурана воздухом в присутствии кобальта как катализатора [94]

$$\text{(тетрагидрофуран)} \xrightarrow[Co]{воздух} \text{(бутиролактон)}$$

Взаимодействием пирролидона-2 с диметилсульфатом получают метиловый эфир бутиролактима [95], который в свою очередь при гидрировании

в присутствии аммиака дает 1,4-бутилендиамин [45]

$$\text{пирролидон-2 (C=O, NH)} \xrightarrow{(CH_3)_2SO_4} \text{(N=C–}OCH_3\text{)} \xrightarrow[NH_3]{H_2} H_2N(CH_2)_4NH_2$$

К раствору 170 г (2 моля) пирролидона-2 в 100 мл бензола при 60—70 °С по каплям при перемешивании добавляют 252 г (2 моля) диметилсульфата. Смесь кипятят 8 ч с обратным холодильником. После охлаждения до 5 °С к ней быстро добавляют 150 г карбоната калия, а затем при охлаждении в течение 1 ч по каплям 100 мл воды. При добавлении воды наблюдается выделение углекислого газа и повышение температуры до 20 °С. Бензольный слой отделяют, высушивают и перегоняют, получая 95 г (выход 48%) метилового эфира бутиролактима с т. кип. 118—121 °С.

50 г метилового эфира бутиролактима, 80 г жидкого аммиака и 5 г кобальта, полученного восстановлением окиси кобальта, помещают в 1-литровый автоклав, который нагревают в течение 4 ч при 95 °С. Затем подают водород и проводят гидрирование под давлением 70 атм при 150 °С в течение 8 ч. Реакционную смесь охлаждают, выгружают из автоклава и выливают в диэтиловый эфир. Затем полученный эфирный раствор фильтруют, фильтрат перегоняют, получая с выходом 73% 1,4-бутилендиамин с т. кип. 157—160 °С.

3. ПОЛУЧЕНИЕ ИЗ 1,4-ДИБРОМБУТАНА

1,4-Бутилендиамин образуется с хорошим выходом в результате аммонолиза 1,4-дибромбутана в присутствии алюминиевого катализатора [21]

$$Br(CH_2)_4Br \xrightarrow{NH_3} HN_2(CH_2)_4NH_2.$$

Катализатор приготовляют кипячением смеси 10 ч. алюминиевого порошка, 10 ч. соды и 50 ч. воды в течение 2 ч. К полученной смеси добавляют 20 ч. 50%-ного раствора гидроокиси натрия и нагревают ее при перемешивании в течение 5—6 ч при 90—100 °С. Образовавшемуся при этом осадку дают отстояться, а жидкость над ним сливают. Промывают осадок водой, удаляя избыток щелочи, и получают илоподобное вещество. В автоклав загружают смесь 1,4-дибромбутана и алюминиевый катализатор в количестве 5—8% от веса дибромбутана. Затем автоклав опрессовывают безводным аммиаком при 3 атм. Аммонолиз проводят нагреванием реакционной смеси в течение 30 мин при 105—120 °С. После охлаждения удаляют избыток аммиака, а продукт реакции промывают спиртом и перекристаллизовывают из воды. Таким способом 1,4-бутилендиамин получается с выходом 82% теоретического.

Д. 1,5-Пентаметилендиамин

Существует ряд способов получения 1,5-пентаметилендиамина, но большинство из них представляет чисто теоретический интерес. Восстановление глутаронитрила натрием или сплавом натрия и калия в спирте приводит к образованию смеси более 80% 1,5-пентаметилендиамина и 18,5% пиперидина [96]. К получению 1,5-пентаметилендиамина ведет аминирование 1,5-дихлорпентана безводным аммиаком при 110 °С под давлением 10 атм [97] и реакция гликоля с аллилацетонитрилом с последующим каталитическим гидрированием образовавшегося аддукта [98], однако данные о выходе диамина в указанных процессах отсутствуют. 1,5-Пентаметилендиамин был также получен взаимодействием 1,5-дибромпентана с магнием и О-метил-

гидроксиламином с выходом 68% [25] и практически с теоретическим выходом в результате реакции того же дибромпроизводного с фталимидом калия [43].

Вероятно, наиболее простым способом получения 1,5-пентаметилендиамина является каталитическое гидрирование глутаронитрила. Основное затруднение заключается в образовании циклического продукта, пиперидина. Действительно, пиперидин обычно является основным продуктом восстановления глутаронитрила. Однако найдены условия получения 1,5-пентаметилендиамина с выходом примерно 40%, при этом с таким же выходом получается и пиперидин [99]. Исходный глутаронитрил легко образуется при взаимодействии цианистого натрия с 1,3-дихлорпропаном [100, 101] или 1,3-дибромпропаном [102]. Ниже приводятся методики получения 1,5-пентаметилендиамина исходя из глутаронитрила.

$$X(CH_2)_3X \xrightarrow{NaCN} NC(CH_2)_3CN \xrightarrow{H_2} H_2N(CH_2)_5NH_2,$$
$$X = Cl, Br.$$

1. ПОЛУЧЕНИЕ ГЛУТАРОНИТРИЛА

а. Через 1,3-дихлорпропан [100, 101]

В колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником, капельной воронкой и термометром, загружают смесь 30 г (0,61 моля) цианистого натрия, высушенного в течение 12 ч при 110 °С, и 150 мл диметилсульфоксида, высушенного над гидридом кальция. Густую кашицу нагревают на водяной бане до 90°, после чего нагрев прекращают. К смеси медленно добавляют 28,3 г (0,25 моля) 1,3-дихлорпропана. Поскольку при этом происходит разогрев реакционной смеси, то скорость добавления регулируют таким образом, чтобы температура в колбе не поднималась выше 160 °С. Обычно добавление занимает 10 мин, затем смесь перемешивают до тех пор, пока температура не понизится в ней до 50 °С. Общая продолжительность реакции составляет 30 мин. В колбу заливают 150 мл хлороформа и всю смесь переносят в насыщенный раствор соли. Для растворения выпадающей соли добавляют воду. Хлороформенный слой отделяют, а водный слой экстрагируют хлороформом. Растворы в хлороформе объединяют, дважды промывают раствором соли, сушат над хлористым кальцием и перегоняют. Получают 23,5 г (67%) глутаронитрила с т. кип. 101—102 °С/1,5 мм рт. ст., n_D^{25} 1,4339.

б. Через 1,3-дибромпропан [102]

Смесь 294 г (6 молей) цианистого натрия и 300 мл воды нагревают в течение 2—3 ч на паровой бане, при этом большая часть цианистого натрия переходит в раствор. Затем в течение 40—60 мин добавляют раствор 500 г (2,47 моля) 1,3-дибромпропана в 1 л 95%-ного спирта. Смесь кипятят в течение 30—40 ч на паровой бане, после чего растворитель отгоняют в вакууме, а остаток экстрагируют 300—400 мл этилацетата. Раствор фильтруют, а нерастворимые соли промывают 100 мл этилацетата. Этилацетатные растворы объединяют и перегоняют при атмосферном давлении для удаления растворителя, а затем в вакууме, получая 180—200 г (77—86%) глутаронитрила с т. кип. 131—134 °С/10 мм рт. ст.

2. ПОЛУЧЕНИЕ 1,5-ПЕНТАМЕТИЛЕНДИАМИНА [99]

В автоклаве нагревают при 125 °С и перемешивании смесь 60 г (0,64 моля) глутаронитрила, 12 г метанола, 250 г аммиака и 12 г металлического кобальта, нанесенного на кизельгур. Реакцию проводят в течение

12 ч под давлением водорода 220 атм. После охлаждения и снятия давления автоклав вскрывают и содержимое его выгружают. Продукт реакции промывают метанолом и фильтруют. При перегонке фильтрата вплоть до температуры 108 °С получают 21,8 г (40%) пиперидина. Дальнейшая перегонка оставшегося продукта при 174—180 °С дает 26,8 г (41%) 1,5-пентаметилендиамина.

Е. 1,6-Гексаметилендиамин

Существует ряд промышленных способов производства 1,6-гексаметилендиамина, одного из наиболее широко применяющихся алифатических диаминов [103, 104]. Основным исходным веществом, применяющимся в промышленных способах синтеза этого диамина, является адипонитрил, восстановлением которого получают искомый продукт. Ниже дается краткий обзор по способам синтеза адипонитрила. Подробнее некоторые из рассматриваемых способов обсуждаются в последующих разделах.

Наиболее эффективным из известных в настоящее время способов синтеза адипонитрила является метод электрогидродимеризации акрилонитрила [105]. В результате электролитической восстановительной конденсации акрилонитрила адипонитрил получают практически с количественным выходом при близком к 100% выходе по току. Исходный акрилонитрил синтезируют с очень хорошим выходом простым окислительным аммонолизом пропилена [106]

$$2CH_2{=}CHCN + H_2O \longrightarrow NC(CH_2)_4CN + {}^1/_2O_2.$$

С хорошим выходом адипонитрил образуется при взаимодействии адипиновой кислоты с аммиаком с последующей каталитической дегидратацией аммонийной соли. На практике процесс заключается в газофазной одностадийной реакции адипиновой кислоты и аммиака над слоем катализатора [104, 107]

$$HOOC(CH_2)_4COOH + 2NH_3 \longrightarrow NC(CH_2)_4CN + 4H_2O.$$

Исходную адипиновую кислоту получают из фенола или циклогексана. Фенол восстанавливают на палладиевых катализаторах до циклогексанола или циклогексанона, которые затем окисляют до адипиновой кислоты. Смесь циклогексанола и циклогексанона получается при окислении циклогексана воздухом. В результате последующего окисления этой смеси азотной кислотой образуется адипиновая кислота. Хэтч [104] приводит подробные данные о получении адипиновой кислоты различными способами

OH → (H_2) → OH; циклогексан → (O) → O; → (O) → $HOOC(CH_2)_4COOH$

Адипонитрил получают также, используя в качестве исходного соединения фурфурол, при обработке которого окисью кальция образуется фуран. Гидрированием фурана получают тетрагидрофуран, который дает 1,4-дихлорбутан при взаимодействии с соляной кислотой в присутствии серной кислоты. Адипонитрил образуется в результате взаимодействия

дихлорбутана с цианистым натрием [94]

$$\text{фурфурол (C}_4\text{H}_3\text{O–CHO)} \xrightarrow{CaO} \text{фуран} \xrightarrow{H_2} \text{тетрагидрофуран} \xrightarrow[H_2SO_4]{HCl} Cl(CH_2)_4Cl \xrightarrow{NaCN} NC(CH_2)_4CN$$

Альтернативным путем синтеза 1,4-дихлорбутана является конденсация ацетилена с формальдегидом с последующим гидрированием образующегося бутиндиола-1,4 до бутандиола-1,4. Под действием соляной кислоты последний превращается в 1,4-дихлорбутан [107]

$$HC \equiv CH + 2CH_2O \longrightarrow HOCH_2C \equiv CCH_2OH \xrightarrow{H_2} HO(CH_2)_4OH \xrightarrow{HCl} Cl(CH_2)_4Cl.$$

Смесь 3,4-дихлорбутена-1 и 1,4-дихлорбутена-2 образуется с высоким выходом при парафазном хлорировании бутадиена. При обработке такой смеси цианистым натрием или цианистым водородом получаются одинаковые продукты, смесь *цис*- и *транс*-1,4-дицианобутена-2, гидрирование которых дает адипонитрил [104].

$$H_2C{=}CH{-}CH{=}CH_2 \xrightarrow{Cl_2} \left[\begin{array}{l} CH_2ClCH{=}CHCH_2Cl \\ CH_2{=}CHCHClCH_2Cl \end{array}\right] \xrightarrow{NaCN}$$

$$\longrightarrow NCCH_2CH{=}CHCH_2CN \longrightarrow NC(CH_2)_4CN$$

Описано получение адипонитрила с выходом 69,5% [108] гидродимеризацией акрилонитрила в присутствии амальгамы натрия, калия или лития. С выходом 29% адипонитрил образуется при проведении димеризации акрилонитрила в присутствии дисперсии натрия [109].

$$2H_2C{=}CHCN \longrightarrow NC(CH_2)_4CN.$$

Выше были рассмотрены различные способы синтеза адипонитрила, гидрированием которого легко получают 1,6-гексаметилендиамин. Ниже описаны способы получения этого диамина, не требующие применения в качестве исходного вещества адипонитрила.

1,6-Гексаметилендиамин получается в одну стадию с высоким выходом (до 91%) восстановлением 1,4-дицианобутена-2 (см. выше) над слоем восстановленного кобальтового катализатора [110]

$$NCCH_2CH{=}CHCH_2CN \xrightarrow{H_2} H_2N(CH_2)_6NH_2.$$

Реакция циклогексена с озоном в метаноле с последующим гидрированием продукта окисления в присутствии аммиака дает 1,6-гексаметилендиамин [111]

$$\text{циклогексен} \xrightarrow[2)\ NH_3,\ H_2]{1)\ O_3} H_2N(CH_2)_6NH_2$$

Гексаметилендиамин получается аминированием гександиола-1,6 в диоксане в присутствии никеля Ренея. Образующийся в качестве побочного продукта гексаметиленимин можно повторно использовать в процессе, таким образом удается довести выход гексаметилендиамина до 71% [27].

$$HO(CH_2)_6OH \xrightarrow{NH_3,\ Ni} H_2N(CH_2)_6NH_2.$$

Из различных способов синтеза гексаметилендиамина исходя из адипонитрила промышленное значение имеют реакции с использованием акрило-

нитрила, адипиновой кислоты, 1,4-дихлорбутана и 1,4-дицианобутена-2. Перспективным способом получения адипонитрила является процесс электродимеризации акрилонитрила. Это связано как с низкой ценой исходного акрилонитрила, так и с простотой и высокой эффективностью самого процесса. Этот процесс и последние стадии трех других процессов, о которых только что шла речь, ниже рассмотрены подробно.

1. ПОЛУЧЕНИЕ АДИПОНИТРИЛА

а. Через акрилонитрил

Разработанный на фирме Monsanto процесс электродимеризации акрилонитрила является первым примером применения в промышленных масштабах электрохимических способов получения органических соединений [105, 112—114]. Процесс проводят в электролитической ванне, состоящей из резервуара, катода, анода и электролита. Резервуар изготавливают из коррозионностойких по отношению к электролиту материалов, в лабораторных приборах с этой целью применяется стекло. В периодическом процессе в резервуаре для отделения анода от катода устанавливается диафрагма в виде пористой чаши из неглазурованного фарфора. Платиновый анод погружают в водный раствор тетраэтиламмоний-*п*-толуолсульфоната (анолита), находящегося в пористой чаше. На дно резервуара заливают ртуть, служащую катодом. Пористую чашу и раствор акрилонитрила в водном концентрированном тетраэтиламмоний-*п*-толуолсульфонате (католит) помещают в резервуар. Четвертичный аммониевый электролит применяют для повышения растворимости акрилонитрила в электролите. Это необходимо для достижения высоких конверсий акрилонитрила в адипонитрил и предотвращения полимеризации. При применении такого электролита уменьшается также вероятность протекания побочной реакции восстановления акрилонитрила в пропионитрил. Электролиз проводят при 45—55 °С. Сила пропускаемого тока зависит от материала электродов, размера ячейки и температуры. При использовании ртутного катода для обеспечения высокой эффективности процесса плотность тока должна быть не менее 5А/дм^2. Величину pH электролита регулируют добавлением уксусной кислоты, уменьшающей щелочность, создающуюся в католите в ходе электролиза. При повышенной щелочности создаются условия протекания побочной реакции цианэтилирования воды с образованием *бис*-(цианэтилового) эфира. После окончания электролиза реакционную смесь нейтрализуют и обрабатывают. Ниже приводятся подробные данные для периодического и непрерывного процессов.

1. Периодический процесс. Тетраэтиламмоний-*п*-толуолсульфонат получают следующим образом: смесь 200 г (1 моль) этил-*п*-толуолсульфоната, 101 г (1 моль) триэтиламина и 100 мл абсолютного этанола перемешивают в течение 3,5 ч при комнатной температуре, а затем нагревают за 40 мин до 72 °С. Так как при этой температуре реакция идет с экзотермическим эффектом, то нагревание прекращают. Через 30 мин смесь нагревают до кипения и выдерживают в этих условиях 6 ч. После охлаждения растворитель и непрореагировавшие исходные вещества отгоняют на водоструйном насосе. Остаток, затвердевающий при стоянии, промывают диэтиловым эфиром и после сушки получают 296,8 г требуемого продукта с т. пл. 103—104 °С.

Для получения 73,3%-ного водного раствора тетраэтиламмоний-*п*-толуолсульфоната 586,7 г сульфоната растворяют в 215 г воды. Католит, содержащий 40% акрилонитрила, получают смешением 33 г воды, 94,5 г акрилонитрила и 108 г. 73,3%-ного раствора сульфоната. Анолит готовят добавлением 20 мл воды к 20 мл 73,3%-ного раствора сульфоната. Платиновый анод

помещают в чашку из алунда, наполненную анолитом, и погружают в снабженный рубашкой стеклянный сосуд с католитом и 110 мл ртути, которая находится на дне сосуда и выполняет роль катода. Через ячейку в течение 7 ч пропускают электрический ток со средней силой 2,0—3,2 А (суммарно 22,3 А·ч) и напряжением 18—19 В в течение первого часа и 17,0—17,9 В в остальные 6 ч. С помощью медного кулонометра устанавливают 100%-ную эффективность по току. В течение первых 5 ч к католиту добавляют отдельными порциями 4,40 мл ледяной уксусной кислоты для поддержания щелочности католита по феноловому красному. Температуру католита поддерживают на уровне 23—25 °С с помощью воды, пропускаемой через рубашку резервуара ячейки. После окончания электролиза католит нейтрализуют, разбавляют водой и подвергают десятикратной экстракции метиленхлоридом порциями по 50 мл. Экстракт промывают водой и сушат над карбонатом калия. После отгонки метиленхлорида остаток можно разогнать для удаления непрореагировавшего акрилонитрила, при этом в кубе остается адипонитрил. Анализ раствора после отгонки метиленхлорида методом газовой хроматографии [114] показывает, что 50% акрилонитрила вступило в реакцию, а выход адипонитрила в расчете на нерегенерированный акрилонитрил составляет 100%. (Характеристика полученного адипонитрила: т. кип. 127 °С/1,4 мм рт. ст., n_D^{25} 1,4378.)

2. Непрерывный процесс. В непрерывном процессе применяется ячейка рамного типа. Катодом и анодом служат листы свинца, разделенные катионообменной мембраной, изготовленной из сульфированного полистирола. Расстояние между свинцовыми пластинами составляет менее 13 мм. Католит и анолит непрерывно циркулируют к соответствующим электродам, причем имеются приспособления для непрерывной подачи акрилонитрила, для отделения адипонитрила от католита и рециркуляции последнего. В качестве анолита применяется разбавленная минеральная кислота. Католит состоит из 17,6 вес.% акрилонитрила, 37,2 вес.% воды и 42,4 вес.% тетраметиламмоний-*n*-толуолсульфоната. Процесс гидродимеризации ведут при линейной скорости циркуляции католита через катод 0,37 м/с, плотности тока 20 А/дм^2 поверхности катода и pH 8,5—9,0. Выход адипонитрила в расчете на вступивший в реакцию акрилонитрил составляет 90%, кроме этого образуется 1% пропионитрила. Этот процесс можно непрерывно проводить в течение многих недель с получением адипонитрила с таким же высоким выходом.

б. Через адипиновую кислоту

Адипонитрил образуется с высоким выходом в результате парофазной реакции адипиновой кислоты и аммиака в присутствии таких катализаторов дегидратации, как фосфат бора [115] или силикагель [116]. Фосфат бора характеризуется очень продолжительной каталитической активностью, при проведении процесса с таким катализатором удается свести к минимуму образование побочного продукта — циклопентанона. Этот катализатор получают путем медленного добавления 824 г порошкообразной борной кислоты при перемешивании к 1730 г 85%-ной фосфорной кислоты. Перемешивание продолжают до тех пор, пока смесь не становится однородной, вязкой пастой. После этого ее выдерживают в течение 18—20 ч при комнатной температуре, при этом она превращается в твердую желатиноподобную массу. Ее высушивают при 110 °С, а затем спекают в течение 4 ч при 350 °С. Полученную твердую хрупкую белую массу фосфата бора измельчают до размера частиц 8—14 меш.

В периодическом процессе аммиак пропускают со скоростью 51,9 г/ч над 250 см^3 катализатора при 350 °С. Адипиновую кислоту испаряют и пропускают вместе с аммиаком через слой катализатора со скоростью 55,7 г/ч.

Молярное соотношение аммиака и адипиновой кислоты равно 8 : 1. Продолжительность контакта составляет примерно 5 с. Реакция проводится в течение 49 ч, причем суммарное количество загруженной адипиновой кислоты достигает 2730 г (18,7 моля). Выходящая из реактора смесь, состоящая преимущественно из воды и адипонитрила, при охлаждении разделяется на два слоя. Водный слой экстрагируют бензолом. Бензольный экстракт и масляный слой объединяют и перегоняют, получая 1763 г (87,5%-ный выход в расчете на загруженную адипиновую кислоту) адипонитрила с т. кип. 147—148 °С при 10 мм рт. ст., 65 г (4,2%) циклопентанона с т. кип. 128—130 °С и 51 г кубового остатка.

в. Через 1,4-дихлорбутан

Смайли [100, 101] разработал способ синтеза нитрилов взаимодействием алкилгалогенидов с цианистым натрием в диметилсульфоксиде. Замена водного спирта на диметилсульфоксид позволила резко сократить продолжительность реакции с участием алифатических хлоридов. Суспензию 110 г (2,24 моля) цианистого натрия в 330 г диметилсульфоксида нагревают при перемешивании до 80 °С. Нагрев прекращают и в течение 5 мин по каплям добавляют 127 г (1 моль) 1,4-дихлорбутана. При добавлении происходит экзотермическая реакция. Когда температура реакционной смеси достигает 160 °С, ее охлаждают баней со льдом. После окончания добавления дихлорбутана реакционную смесь перемешивают в течение 10 мин, а затем быстро охлаждают до температуры ниже 50 °С. К полученной смеси добавляют 300 г хлороформа и выливают ее в 800 г воды. Хлороформенную фракцию отделяют, а водный слой дважды экстрагируют хлороформом порциями по 150 г. Хлороформенные растворы объединяют, промывают один раз насыщенным раствором хлористого натрия и высушивают. Затем хлороформ отгоняют при атмосферном давлении. При разгонке оставшегося продукта получают 8 г предгона (диметилсульфоксида) и 95 г адипонитрила с т. кип. 115 °С/0,7 мм рт. ст. и n_D^{25} 1,4369. Выход адипонитрила в расчете на загруженный 1,4-дихлорбутан составляет 88%.

г. Через 1,4-дицианобутен-2

Каталитическое восстановление 1,4-дицианобутена-2 проводят в условиях газофазного или жидкофазного гидрирования с использованием палладиевых катализаторов на подложке [117]. Описан периодический и непрерывный варианты процесса. В патенте фирмы Du Pont [118] приводятся условия проведения непрерывного процесса синтеза адипонитрила на закрепленном слое катализатора.

Катализатор получают насыщением образца активированного кокосового угля, предварительно экстрагированного азотной кислотой, горячим раствором хлористого палладия. Количество хлористого палладия рассчитывают таким образом, чтобы содержание палладия в смеси его с активированным углем составляло 2%. Полученную смесь испаряют досуха на паровой бане, высушивают при 105—110 °С, затем восстанавливают водородом при 200 °С. Гидрирование проводят, пропуская 5%-ный раствор 1,4-дицианобутена-2 в метаноле через слой катализатора снизу вверх при 115—150 °С. Вместе с 1,4-дицианобутеном-2 подается водород в количестве 50 молей водорода на 1 моль дицианобутена. Гидрирование проводят под давлением 28 атм. Объемная скорость колеблется в пределах от 0,3 до 0,6 объема дицианобутена на 1 объем катализатора в час. Такой процесс занимает примерно 500 ч, результаты его приведены в табл. 2.3 [118]. Катализатор можно регенерировать пропусканием над ним водорода при 500 °С.

Таблица 2.3

ГИДРИРОВАНИЕ ДИЦИАНОБУТЕНА

Объемная скорость [a]	Температура, °С	Выход адипонитрила (степень превращения дицианобутена), %	Объемная скорость [a]	Температура, °С	Выход адипонитрила (степень превращения дицианобутена), %
0,3	115	93	0,6	125	80
0,3	125	97	0,6	135	90
0,3	135	96—97	0,6	150	95
0,3	150	90			

[a] Объемная скорость выражена отношением объема дицианобутена, пропущенного за 1 ч, к объему катализатора.

2. ПОЛУЧЕНИЕ 1,6-ГЕКСАМЕТИЛЕНДИАМИНА

а. Через адипонитрил

Каталитическое гидрирование адипонитрила проводят в присутствии аммиака и кобальтового катализатора. 1,6-Гексаметилендиамин образуется с очень хорошим выходом (более 90%) в процессе непрерывного восстановления на закрепленном слое катализатора [119, 120]. С целью повышения выхода диамина и продления жизни катализатора исходный адипонитрил перед началом гидрирования подвергают очистке ионообменными смолами [121, 122]. Кобальтовый катализатор обычно получают разложением свежеосажденного карбоната кобальта на воздухе при 300—500 °С до окиси кобальта. Окись гранулируют, смешивают с 2—4% сложных эфиров высокомолекулярных жирных кислот, например эфиром стеариновой кислоты, и таблетируют. Таблетки спекают в окислительной атмосфере при 700—1100 °С, полученные твердые, плотные таблетки восстанавливают водородом при 400 °С [123, 124]. Хорошую каталитическую активность показывают также сплавы кобальта с медью, алюминием или хромом [120].

1,6-Гексаметилендиамин образуется с выходом 97,3% в процессе с использованием закрепленного слоя катализатора [119]. Однако приводящиеся в патенте фирмы ICI данные весьма отрывочны и не дают возможности составить полное представление об этом процессе. Как сообщается в этом патенте, адипонитрил, подающийся со скоростью 550 кг/ч, и жидкий аммиак, поступающий со скоростью 1100 кг/ч, смешивают и пропускают восходящим потоком при 80 °С в реактор для гидрирования, в котором находится кобальтовый катализатор. Через крышку реактора вводят избыток водорода до давления в реакторе 230 атм. Температура гидрирования 130—135 °С. Отводящийся через крышку реактора продукт реакции направляют в сепаратор. Газообразные продукты — водород, аммиак и азот — охлаждают до 30—40 °С и направляют в реактор для повторного использования. Жидкую фазу охлаждают в сепараторе и декомпрессируют. После удаления растворенного аммиака продукт содержит 97,3% 1,6-гексаметилендиамина и 2,7% примесей.

Аналогичный процесс с использованием в качестве катализатора сплава кобальта с медью подробно описан в патенте фирмы Du Pont [120]. Катализатор получают путем смешения 2 вес. ч. окиси кобальта и 1 вес. ч. окиси меди с последующим спеканием такой смеси в печи. Полученный сплав измельчают и просеивают, собирая фракцию 8—14 меш. Затем катализатор восстанавливают в атмосфере водорода и углекислого газа при постепенном повышении температуры до 375 °С. Гидрирование проводят при 125 °С в вертикальном реакторе с закрепленным слоем катализатора. Раствор ади-

понитрила (20,1 вес.%-ный) в жидком аммиаке и водород пропускают восходящим потоком под давлением через слой катализатора. Предварительно реагенты нагревают до 95 °C. Вследствие экзотермической реакции температура поднимается на 30°; частично тепло рассеивается за счет испарения избытка жидкого аммиака. Скорости подачи адипонитрила и аммиака равны соответственно 39 и 152 г/ч на 100 $см^3$ катализатора. Выходящий через крышку реактора газообразный поток направляют в сепаратор, в котором поддерживают температуру 45 °C. Водород отводят через крышку сепаратора со скоростью 45 молей на 1 моль добавленного нитрила; его можно использовать повторно. Давление в системе поддерживается на уровне 600—630 атм. Жидкую фракцию направляют из сепаратора в приемник, содержащий метанол, при этом давление снижается до атмосферного. После испарения аммиака и удаления метанола 1,6-гексаметилендиамин выделяют перегонкой. За 160-часовой цикл гидрирования выход гексаметилендиамина в расчете на загруженный адипонитрил составляет 91%.

Получаемый в результате гидрирования адипонитрила гексаметилендиамин обычно содержит в качестве примеси 1,2-диаминоциклогексан в количестве 600—2000 $млн^{-1}$, который трудно удалить простой разгонкой. При использовании гексаметилендиамина с такой примесью в синтезе полиамидов получаются полимеры с низкой устойчивостью окраски, дающие непрочные волокна. Разработан процесс очистки гексаметилендиамина, заключающийся в обработке его водой с последующей азеотропной отгонкой 1,2-диаминоциклогексана на четырех последовательно расположенных колонках [125]. Таким способом удается удалить и другие примеси (гексаметиленимин и ω-аминокапронитрил).

Другой способ очистки, предложенный фирмой Monsanto, основан на образовании 1,2-аминоциклогексаном нерастворимого внутрикомплексного соединения с медью или никелем [126]. 204 г неочищенного 1,6-гексаметилендиамина, содержащего 1135 $млн^{-1}$ 1,2-диаминоциклогексана, подвергают разгонке в колонке Вигре длиной примерно 150 мм, отгоняя воду и аммиак при температуре в кубе 90 °C и 70 мм рт. ст. (температура паров 44 °C). Затем при атмосферном давлении в куб добавляют 6,5 мл водного раствора $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, что эквивалентно 0,332 г меди. Полученную смесь интенсивно перемешивают в течение 10 мин в токе азота при 90 °C. Молярное соотношение меди и 1,2-диаминоциклогексана равно 2,5, а содержание воды в смеси составляет примерно 3%. После этого 1,6-гексаметилендиамин перегоняют при 125 °C/66 мм рт. ст. Выход очищенного продукта, содержащего только 20 $млн^{-1}$ 1,2-диаминоциклогексана, достигает 90%, причем меди в таком продукте не обнаружено.

б. Через 1,4-дицианобутен-2

Во избежание интенсивного протекания побочных реакций прямое гидрирование 1,4-дицианобутена-2 до 1,6-гексаметилендиамина проводят в отсутствие аммиака [110]. Наилучшие результаты достигнуты при проведении процесса под высоким давлением на закрепленном слое катализатора. Так, в вертикальный трубчатый реактор загружают слой кремнезема и 110 ч. кобальтового катализатора с размером частиц 8—14 меш, полученного восстановлением окиси кобальта водородом. Слой кремнезема является зоной предварительного нагрева. Через крышку реактора со скоростью 240 ч. в 1 ч подают 5%-ный раствор 1,4-дицианобутена-2 в метаноле. Одновременно через реактор пропускают сверху вниз ток водорода. Скорости подачи регулируются таким образом, чтобы поддерживался двадцатикратный избыток водорода по отношению к нитрилу. Процесс проводят под давлением 500—600 атм при температуре в зоне катализатора 120 °C. В течение 5 ч через реактор пропускают 64,3 ч. 1,4-дицианобутена-2 с объемной

скоростью 0,1—0,5 г нитрила на 1 $см^3$ катализатора в час. Выходящий из реактора продукт реакции доводят до атмосферного давления и после перегонки получают 64,5 ч. 1,6-гексаметилендиамина (91,5% в расчете на загруженный 1,4-дицианобутен-2). Кроме того, выделяют 1,9 ч. гексаметиленимина и 4 ч. полимерного остатка.

в. Через гександиол-1,6

1,6-Гексаметилендиамин получается с высоким выходом в результате аминирования гександиола-1,6 аммиаком под давлением в присутствии гексаметиленимина и никеля Ренея [27]. Гексаметиленимин добавляют в количестве 30 вес.% в реакционную смесь, чтобы исключить возможность его образования в ходе аминирования, кроме того, он служит растворителем. При этом удается добиться оптимального выхода гексаметилендиамина, наряду с ним в каждом цикле выделяют гексаметиленимин в количестве, точно соответствующем его первоначальной загрузке; таким образом, на всем протяжении процесса содержание гексаметиленимина в реакционной смеси остается на одном и том же уровне. В автоклав загружают 54 ч. гексаметиленимина, 121 ч. гександиола-1,6 и 72 ч. никеля Ренея. После добавления 530 ч. аммиака автоклав закрывают и при перемешивании нагревают реакционную смесь в течение 5 ч при 175 °С. Степень превращения диола за такое время составляет 30%, а выход гексаметилендиамина в расчете на прореагировавший диол равен 100%. Гексаметиленимин в таких условиях не образуется.

Ж. N, N′-Диметил-1,6-гексаметилендиамин

N,N′-Диметил-1,6-гексаметилендиамин образуется при взаимодействии 1,6-дибромгексана с метиламином [127, 128]. Реакцию проводят в присутствии большого избытка амина с тем, чтобы свести к минимуму дальнейшее алкилирование образующегося вторичного амина; данные о выходе его отсутствуют. Указанный вторичный диамин получается с низким выходом при взаимодействии гександиола-1,6 и метиламина в присутствии водорода и каталитической системы окись кобальта — окись меди [30], а также при восстановительном аминировании продукта реакции циклогексена, озона и изопропилового спирта с метиламином [111]. С выходом 90,4% N,N′-диметилгексаметилендиамин образуется путем метилирования 1,6-гексаметилендиамина метанолом при 350 °С в присутствии окиси алюминия [129]. Заслуживает внимания способ синтеза этого диамина взаимодействием 1,6-гексаметилендиамина с формальдегидом с последующим восстановлением уксуснокислой соли образующегося полимерного N,N′-*бис*-метилен-1,6-гексаметилендиамина цинковой пылью. Выход диамина составляет 65—70%, однако подробные данные об этом методе синтеза N,N′-диметилгексаметилендиамина отсутствуют [130].

Отличный трехстадийный препаративный метод синтеза N,N′-диметилгексаметилендиамина был предложен в 1947 г. Буном [131]. В синтезе был использован *п*-толуолсульфамин. Аналогичный метод с применением бензолсульфамина описан Ридом и Вессельборгом в 1952 г. [132]. Способ Буна предусматривает реакцию 1,6-гексаметилендиамина и *п*-толуолсульфохлорида с образованием N,N′-*бис*-*п*-толуолсульфонил-1,6-гексаметилендиамина, алкилирование последнего диметилсульфатом с последующим гидролизом N,N′-диметильного производного серной кислотой. Все стадии идут с высоким выходом конечного продукта. Ниже приводится методика синтеза

такого вторичного диамина указанным способом.

$$H_2N(CH_2)_6NH_2 + n\text{-}CH_3C_6H_4SO_2Cl \longrightarrow$$

$$\longrightarrow n\text{-}CH_3C_6H_4SO_2NH(CH_2)_6NHSO_2C_6H_4-n\text{-}CH_3 \longrightarrow$$

$$\xrightarrow{(CH_3)_2SO_4} n\text{-}CH_3C_6H_4SO_2\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{N}}(CH_2)_6\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{N}}SO_2C_6H_4-n\text{-}CH_3 \longrightarrow$$

$$\xrightarrow{H_2SO_4} H_3C\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{N}}(CH_2)_6\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{N}}CH_3$$

1. ПОЛУЧЕНИЕ N,N′-*БИС*-*n*-ТОЛУОЛСУЛЬФОНИЛ-1,6-ГЕКСАМЕТИЛЕНДИАМИНА [132, 133]

N,N′-*бис*-*n*-Толуолсульфонил-1,6-гексаметилендиамин получают в условиях реакции Шоттена — Баумана. Так, к смеси *n*-толуолсульфохлорида и 1,6-гексаметилендиамина в молярном соотношении 2 : 1 добавляют 17%-ный водный раствор гидроокиси натрия с таким расчетом, чтобы нейтрализовать хлористый водород, образующийся в результате реакции. Реакционную смесь нагревают в течение 1 ч на паровой бане. Твердый продукт, который выпадает при охлаждении, после перекристаллизации из спирта плавится при 152 °С. Выход его превышает 90%.

2. ПОЛУЧЕНИЕ N,N′-*БИС*-*n*-ТОЛУОЛСУЛЬФОНИЛ-N,N′-ДИМЕТИЛ-1,6-ГЕКСАМЕТИЛЕНДИАМИНА [131]

Готовят раствор 424 г (1 моль) N,N′-*бис*-*n*-толуолсульфонил-1,6-гексаметилендиамина в смеси метанола и 32%-ного раствора гидроокиси натрия, содержащего 1,1 моля гидроокиси натрия. К такому раствору, охлаждаемому ледяной баней, добавляют в течение 2 ч 283,5 г (2,25 моля) диметилсульфата. Реакционную смесь перемешивают 1 ч при комнатной температуре, а затем кипятят в течение 4 ч. После охлаждения выпавший продукт отфильтровывают, промывают метанолом и водой и высушивают. Выход N,N′-*бис*-*n*-толуолсульфонил-N,N′-диметил-1,6-гексаметилендиамина составляет 84%, т. пл. 140 °С (перекристаллизация из уксусной кислоты).

3. ПОЛУЧЕНИЕ N,N′-ДИМЕТИЛГЕКСАМЕТИЛЕНДИАМИНА [131]

452 г (1 моль) N,N′-*бис*-*n*-толуолсульфонил-N,N′-диметил-1,6-гексаметилендиамина растворяют при перемешивании в 8,2 моля 98%-ной серной кислоты. К полученному раствору добавляют 162 г (9 молей) воды * и полученную суспензию нагревают при перемешивании в течение 7 ч при 140—145 °С. Смесь охлаждают, разбавляют водой и подщелачивают 32%-ным раствором гидроокиси натрия. Полученный раствор подвергают отгонке с водяным паром. Дистиллят подкисляют соляной кислотой и упаривают досуха. Хлоргидрат диамина растворяют в 10%-ном избытке 32%-ного раствора гидроокиси натрия и упаривают полученный раствор досуха в вакууме. Затем насыщают водный дистиллят гидроокисью натрия, органический слой отделяют, сушат над гидроокисью калия, после чего перегоняют, получая с выходом 80% N,N′-диметилгексаметилендиамин, т. пл. 205 °С.

---

* Поскольку в методике не оговариваются специально условия добавления воды к раствору диамина в серной кислоте, то при проведении этой операции нужно быть особо осторожным.

3. 1,7-Гептаметилендиамин

Общим способом синтеза 1,7-гептаметилендиамина и других длинноцепочечных алифатических α,ω-диаминов является восстановление соответствующих динитрилов. Применяющийся в синтезе 1,7-гептаметилендиамина пимелонитрил в свою очередь получают из фурфурола различными методами. Гидрирование фурфурола с последующей каталитической дегидратацией образующегося тетрагидрофурилового спирта — промышленный способ синтеза дигидропирана. Гидрирование последнего в присутствии воды приводит к раскрытию piранового цикла с образованием пентандиола-1,5. Обработкой диола хлористым водородом получают 1,5-дихлорпентан, который дает пимелонитрил при взаимодействии с цианистым натрием [94]:

$$\text{(фурфурол)}-CHO \xrightarrow{H_2} \text{(тетрагидрофурил)}-CH_2OH \xrightarrow[-H_2O]{Al_2O_3} \text{(дигидропиран)} \xrightarrow[H_2]{H_2O}$$

$$\longrightarrow HO(CH_2)_5OH \xrightarrow{HCl} Cl(CH_2)_5Cl \xrightarrow{NaCN} NC(CH_2)_5CN \xrightarrow{H_2} H_2N(CH_2)_7NH_2$$

Пентандиол-1,5 получают также прямым гидрированием тетрагидрофурилового спирта в присутствии как катализатора хромита меди [134]. Согласно другой схеме, пимелонитрил образуется при реакции дибромпентана с цианистым натрием [135], причем исходный 1,5-дибромпентан синтезируют гидрированием дигидропирана с последующим раскрытием цикла образующегося тетрагидропирана бромистоводородной кислотой. Так как и дигидропиран, и исходные вещества для его получения легкодоступны, ниже подробно описывается способ синтеза 1,7-гептаметилендиамина через дигидропиран и пентандиол-1,5.

1. ПОЛУЧЕНИЕ ПЕНТАНДИОЛА-1,5

Гидрированию под давлением можно подвергать и сам дигидропиран, если в качестве катализатора применять аминированную медь или хромит меди [136]. Лучше, однако, пентандиол-1,5 получать путем гидролиза дигидропирана разбавленной минеральной кислотой с последующим гидрированием образующегося *бис*-2-тетрагидропирилового эфира in situ водородом на никеле [137]. Существенно, что для гидрирования необходима вода, причем среда должна быть нейтральной. Так, к 200 г 0,05 н. соляной кислоты добавляют 300 г дигидропирана и образующуюся смесь нагревают до кипения. Так как сначала реакция идет с разогревом, то необходимо охлаждение. По окончании гидролиза раствор нейтрализуют бикарбонатом натрия и полученную смесь загружают в автоклав вместе с 25 г 35%-ного никеля на кизельгуре. Смесь нагревают до 150 °С при перемешивании и давлении водорода 70—105 атм. Когда поглощение водорода заканчивается, автоклав охлаждают и снижают давление. После разгрузки автоклава и фильтрации продукта реакции от катализатора фильтрат перегоняют при 105 °С/4 мм рт. ст., получая чистый пентандиол-1,5 с выходом 93%.

2. ПОЛУЧЕНИЕ 1,5-ДИХЛОРПЕНТАНА

1,5-Дихлорпентан получают путем взаимодействия пентандиола-1,5 с концентрированной соляной кислотой при 170 °С и давлении 10 атм [138] или при атмосферном давлении в присутствии хлористого цинка [139]. Ниже подробно описана последняя методика.

В колбу емкостью 10 л загружают 4,5 кг 36%-ной соляной кислоты, 4,5 кг безводного хлористого цинка и 3 кг пентандиола-1,5. Смесь нагревают в течение 4 ч при 80—90 °С при непрерывном пропускании хлористого водорода через реакционную смесь. Постепенно реакционная смесь разделяется на два слоя. Верхний органический слой занимает 25—35% всего объема. В этот момент в реакционную колбу при помощи отдельных трубок, доходящих до более тяжелого водного слоя, добавляют медленно дополнительное количество пентандиола-1,5 вместе с хлористым водородом. Верхний органический слой, состоящий главным образом из 1,5-дихлорпентана, медленно перепускают с помощью отводной трубки в отдельный приемник. Затем 1,5-дихлорпентан выделяют перегонкой (т. кип. 84—85 °С/34 мм рт. ст.). Небольшое количество побочного продукта дихлорамилового эфира, из которого можно получить дополнительное количество 1,5-дихлорпентана, возвращают в основную реакционную колбу. Нижний слой в реакционной колбе содержит примерно 50 вес.% хлористого цинка, 260—280 г/л хлористого водорода, небольшое количество растворенного пентандиола-1,5 и немного тетрагидропирана. Так как в процессе этой реакции непрерывно образуется вода, то нижний водный слой (соляная кислота) также медленно сифонируют в отдельный приемник. Тетрагидропиран и некоторое количество хлористого водорода направляют для повторного использования в реакционную колбу. Таким способом удается получить 1,5-дихлорпентан с выходом 97,5% от теоретического, причем среднечасовой выход 1,5-дихлорпентана составляет 200—400 г.

3. ПОЛУЧЕНИЕ ПИМЕЛОНИТРИЛА

Пимелонитрил получают взаимодействием 1,5-дихлорпентана с цианистым калием в водном спирте [140]. Так, смесь 141 г (1 моль) 1,5-дихлорпентана, 136,5 г (2,1 моля) цианистого калия, 6,6 г (0,04 моля) иодистого калия, 160 мл воды и 650 мл 95%-ного этанола кипятят в течение 10 ч. Отгоняют 550 мл смеси, а к остатку добавляют воду для растворения выпавшей соли. Органический слой отделяют, а водную фазу подвергают экстракции бензолом. Промывают органический слой и бензольный экстракт 1 н. раствором едкого натра и объединяют их. После отгонки растворителя перегоняют оставшийся жидкий продукт, получая пимелонитрил с выходом 80—85% и т. кип. 151—155 °С/3 мм рт. ст.

Применение в качестве растворителя диметилсульфоксида позволяет сократить продолжительность реакции до 30 мин при нагревании до 160 °С. Однако при этом выход пимелонитрила снижается до 75% [100, 101].

4. ПОЛУЧЕНИЕ 1,7-ГЕПТАМЕТИЛЕНДИАМИНА

Пимелонитрил восстанавливается до 1,7-гептаметилендиамина натрием в спирте [141] или водородом на никеле Ренея. Лучшие результаты дает второй, каталитический способ, который, как правило, проводят в присутствии аммиака, добавляемого для уменьшения образования вторичных аминов. Выход 1,7-гептаметилендиамина колеблется в интервале 85—90% [135, 142—144].

В автоклав загружают 61 г пимелонитрила, 6 г никеля Ренея, 30 мл этанола и 80 мл жидкого аммиака, создают водородом давление 105 атм и нагревают реакционную смесь в течение 4—5 ч при 130—150 °С до прекращения поглощения водорода. По окончании реакции катализатор отфильтровывают, отгоняют из фильтрата летучие, а остаток перегоняют, получая 55,5 г (85,5%) 1,7-гептаметилендиамина с т. кип. 104—105 °С/12 мм рт. ст. и т. пл. 28—29 °С.

И. 4,4-Диметил-1,7-гептаметилендиамин

Исходным веществом для получения 4,4-диметил-1,7-гептаметилендиамина является 3,3-диметил-1,5-дихлорпентан, образующийся при реакции этилена и 2,2-дихлорпропана [145] или взаимодействии изопрена с хлористым водородом [14, 146]:

$$CH_2{=}CH{-}\underset{CH_3}{C}{=}CH_2 \xrightarrow{2HCl} ClCH_2CH_2\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C}}Cl \xrightarrow[AlCl_3]{CH_2=CH_2} ClCH_2CH_2\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C}}CH_2CH_2Cl$$

$$Cl\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C}}Cl + 2CH_2{=}CH_2 + AlCl_3 \longrightarrow ClCH_2CH_2\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C}}CH_2CH_2Cl$$

При обработке 3,3-диметил-1,5-дихлорпентана цианистым натрием в кипящем тетрагидрофуриловом спирте образуется 3,3-диметил-1,5-дицианопентан, который при каталитическом гидрировании дает 4,4-диметил-1,7-гептаметилендиамин [145]

$$ClCH_2CH_2\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C}}CH_2CH_2Cl \xrightarrow{NaCN} NCCH_2CH_2\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C}}CH_2CH_2CN \xrightarrow{[H_2]} H_2N(CH_2)_3\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C}}(CH_2)_3NH_2$$

1. ПОЛУЧЕНИЕ 3,3-ДИМЕТИЛ-1,5-ДИХЛОРПЕНТАНА

Реакция этилена с 2,2-хлорпропаном протекает в присутствии безводного хлористого алюминия [145] в автоклаве с эффективным перемешиванием. Автоклав изготовляют из нержавеющей стали, стекла, благородных металлов или покрывают этими материалами аппараты из обычной стали. Реакцию проводят в интервале температур от —40 до +10 °С, иногда в присутствии инертного растворителя, но предпочтительно без него. Важным условием для успешного протекания процесса является отсутствие влаги.

Смесь 113 г (1 моль) 2,2-дихлорпропана и 11,3 г безводного реактивного хлористого алюминия загружают в качающийся автоклав и охлаждают до —30° С. Включают качалку и начинают подачу этилена при —20 °С до создания в автоклаве давления 21 атм. При включенной качалке выдерживают реакционную смесь в течение 1 ч, поддерживая давление на уровне 21 атм подачей дополнительного количества этилена взамен вступившего в реакцию. По окончании реакции для разложения катализатора продукт реакции выливают в 1 л холодной 20%-ной соляной кислоты. Органический слой отделяют и подвергают его разгонке, в результате чего получают 22,6 г исходного 2,2-дихлорпропана, т. кип. 68—70 °С, n_D^{25} 1,4120; 4,1 г сырого 3-метил-1,3-дихлорбутана, т. кип. 34—72 °С/15 мм рт. ст., n_D^{25} 1,4425 и 56,4 г 3,3-диметил-1,5-дихлорпентана, т. кип. 90—100 °С/13—15 мм рт. ст., n_D^{25} 1,4640. Выход последнего, основного продукта реакции составляет 40% при степени превращения 80%. Дополнительное количество 3,3-диметил-1,5-дихлорпентана можно получить при использовании побочного продукта реакции — 3-метил-1,3-дихлорбутана — в повторной реакции с этиленом.

Другим способом синтеза 3,3-диметил-1,5-дихлорпентана является реакция 3-метил-1,3-дихлорбутана с этиленом в присутствии как катализатора хлористого алюминия [145]. Исходный 3-метил-1,3-дихлорбутан получается с выходом 86% при взаимодействии изопрена с хлористым водородом под давлением 30 атм (в начале процесса) при комнатной температуре. Температура кипения его составляет 60 °С/30 мм рт. ст., n_D^{20} 1,4465. Получен-

ный 3-метил-1,3-дихлорбутан (252 г, 1,8 моля) и 15 г хлористого алюминия загружают в трехгорлую колбу, погруженную в баню с сухим льдом и ацетоном, где поддерживается температура —60 °С. Через реакционную смесь при перемешивании начинают пропускать этилен, поднимают температуру до —15 °С, при этом происходит поглощение этилена, на что указывает разница в скоростях его на входе и выходе из реакционной колбы. Во время пропускания этилена, которое обычно составляет 4 ч, температуру поддерживают в интервале от —15 до —10 °С. По окончании реакции полученную смесь обрабатывают для разложения катализатора водой. Органическую фракцию промывают водой, высушивают и перегоняют, получая 205 г (68%) 3,3-диметил-1,5-дихлорпентана.

2. ПОЛУЧЕНИЕ 3,3-ДИМЕТИЛ-1,5-ДИЦИАНОПЕНТАНА [145]

Смесь 75 г (0,44 моля) 3,3-диметил-1,5-дихлорпентана, 57,2 г (1,17 моля) цианистого натрия и 150 г тетрагидрофурилового спирта кипятят с обратным холодильником в течение 3 ч. После охлаждения фильтрацией смеси удаляют хлористый натрий. Фильтрат подвергают разгонке, получая с 88%-ным выходом 3,3-диметил-1,5-дицианопентан с т. кип. 195—196 °С/14 мм рт. ст., n_D^{23} 1,4551.

3. ПОЛУЧЕНИЕ 4,4-ДИМЕТИЛ-1,7-ГЕПТАМЕТИЛЕНДИАМИНА [145]

Гидрирование 3,3-диметил-1,5-дицианопентана проводят в автоклаве, куда загружают 80 г (0,53 моля) динитрила, 8—10 г восстановленной окиси кобальта как катализатора и 60 г безводного аммиака. Гидрирование ведут в течение 2,5 ч при 135 °С и суммарном давлении 31,5 атм. По окончании реакции и охлаждении автоклава реакционную смесь фильтруют и перегоняют, получая 4,4-диметил-1,7-гептаметилендиамин с выходом 92%, т. кип. 72 °С/0,3 мм рт. ст. и n_D^{20} 1,4640 [147].

С 78%-ным выходом 4,4-диметил-1,7-гептаметилендиамин получают при гидрировании 4,4-диметил-1,5-дицианопентана на никеле Ренея [147].

К. 1,8-Октаметилендиамин

Многие способы синтеза 1,8-октаметилендиамина имеют практическое значение, что обусловлено доступностью исходных веществ для его образования, которые являются продуктами превращения ацетилена или бутадиена. Ключевыми исходными веществами в синтезе этого диамина являются пробковая и себациновая кислоты и каприллактам. При синтезе пробковой кислоты и каприллактама исходят из циклооктана, который в свою очередь получают в две стадии из ацетилена или бутадиена [104]

$4HC\equiv CH \longrightarrow$ (циклооктатетраен) $\xrightarrow{H_2}$ (циклооктан)

$2H_2C{=}CHCH{=}CH_2 \longrightarrow$ (циклооктадиен) $\xrightarrow{H_2}$ (циклооктан)

Пробковую кислоту синтезируют затем окислением циклооктана азотной кислотой [148]

(циклооктан) $\xrightarrow{HNO_3} HOOC(CH_2)_6COOH$

Другим способом синтеза пробковой кислоты является гидрирование циклооктатетраена на никеле Ренея [149] или палладии [150] с последующим окислением образующегося циклооктена [151]

$$\text{(циклооктатетраен)} \xrightarrow{H_2} \text{(циклооктен)} \xrightarrow{KMnO_4} HOOC(CH_2)_6COOH$$

При окислении циклооктана воздухом в присутствии как катализатора нафтената кобальта образуется циклооктанон, его превращают в оксим, перегруппировка которого под действием серной кислоты дает каприллактам [104]

$$\text{(циклооктан)} \xrightarrow[\text{окисление}]{\text{воздух}} \text{(циклооктанон)}{=}O \xrightarrow[2)\ H_2SO_4]{1)\ NH_2OH} \begin{matrix} CH_2-(CH_2)_6 \\ | \qquad\quad | \\ N\text{———}C{=}O \\ H \end{matrix}$$

Себациновая кислота образуется в виде ее натриевой соли при сплавлении рицинолевой кислоты, получающейся из касторового масла, с натриевой щелочью. При подкислении соли выделяется свободная себациновая кислота [104]

$$CH_3(CH_2)_5CHOHCH_2CH{=}CH(CH_2)_7COOH \xrightarrow{NaOH}$$
$$\longrightarrow CH_3(CH_2)_5CHOHCH_3 + NaOOC(CH_2)_8COONa$$
$$NaOOC(CH_2)_8COONa \xrightarrow{H^+} HOOC(CH_2)_8COOH$$

Прежде чем перейти к подробному описанию путей использования указанных ключевых соединений в синтезе 1,8-октаметилендиамина, по-видимому, целесообразно вначале кратко остановиться на имеющихся в патентной литературе различных путях получения этого диамина.

Реакция бутадиена с хлоргидратом или сульфатом гидроксиламина в присутствии солей титана дает 1,8-диаминооктадиен-3,6, при гидрировании которого образуется 1,8-октаметилендиамин [152, 153]

$$2CH_2{=}CHCH{=}CH_2 \xrightarrow[Ti^{3+}]{NH_2OH} H_2NCH_2CH_2CH{=}CHCH_2CH{=}CHCH_2NH_2 \xrightarrow{H_2}$$
$$\longrightarrow H_2N(CH_2)_8NH_2.$$

В результате димеризации акролеина в уксусной кислоте в присутствии сплава цинка с медью получается 3,4-диоксигексадиен-1,5. Путем присоединения цианистого водорода к такому диену в присутствии растворимой медной соли в воднокислой среде образуется 1,6-дицианогексадиен-2,4, гидрирование которого приводит к 1,8-октаметилендиамину [154]

$$CH_2CHCHO \xrightarrow{Zn-Cu} CH_2{=}CH\underset{OH}{C}H\underset{OH}{C}HCH{=}CH_2 \xrightarrow[Cu^+]{HCN}$$
$$\longrightarrow NCCH_2CH{=}CHCH{=}CHCH_2CN \xrightarrow{H_2} H_2N(CH_2)_8NH_2$$

С низким выходом 1,8-октаметилендиамин получается при аминировании 1,8-октаметиленгликоля на рутении [28]

$$HO(CH_2)_8OH \xrightarrow[Ru]{NH_3} H_2N(CH_2)_8NH_2.$$

Теперь, после того как мы рассмотрели кратко пути синтеза 1,8-октаметилендиамина, можно уделить большее внимание наиболее распространенным способам его получения с использованием пробковой и себациновой кислот, а также каприллактама.

1. ПОЛУЧЕНИЕ ИЗ ДИНИТРИЛА ПРОБКОВОЙ КИСЛОТЫ

Динитрил пробковой кислоты получают взаимодействием пробковой кислоты с аммиаком с последующей дегидратацией образующейся аммонийной соли. В результате каталитического гидрирования динитрила образуется 1,8-октаметилендиамин [155]. Ниже приведена методика такого гидрирования.

$$HOOC(CH_2)_6COOH \xrightarrow[2)\ -H_2O]{1)\ NH_3} NC(CH_2)_6CN \xrightarrow[NH_3]{H_2} H_2N(CH_2)_8NH_2.$$

Смесь 100 г нитрила пробковой кислоты, 50 мл метанола, 50 г безводного аммиака и 10 г никелевого катализатора (методика его приготовления подробно изложена в разд. IV, Л) нагревают в автоклаве при 90—100 °С. Автоклав заполняют водородом до давления 70—140 атм. Поглощение водорода занимает 70 мин, после чего автоклав охлаждают, содержимое его выгружают и отфильтровывают катализатор. После разгонки фильтрата получают 90 г (85%) 1,8-октаметилендиамина с т. кип. 121—122 °С/18 мм рт. ст., который затвердевает в белую кристаллическую массу.

2. ПОЛУЧЕНИЕ ИЗ КАПРИЛЛАКТАМА

1,8-Октаметилендиамин получают также гидрированием метилового эфира каприллактима, образующегося при взаимодействии каприллактама с диметилсульфатом [45]

$$\begin{matrix} CH_2-(CH_2)_6 \\ | \qquad\quad | \\ NH - C{=}O \end{matrix} \xrightarrow{(CH_3)_2SO_4} \begin{matrix} CH_2-(CH_2)_6 \\ | \qquad\quad | \\ N = C-OCH_3 \end{matrix} \xrightarrow[NH_3]{H_2} H_2N(CH_2)_8NH_2$$

Последняя реакция идет с выходом 75% при нагревании эквимолярных количеств лактама и диметилсульфата в бензоле с обратным холодильником с последующим встряхиванием продукта реакции с раствором соды и перегонкой метилового эфира каприллактима при 86 °С/19 мм рт. ст. (подробная методика синтеза этого вещества приведена в разд. IV, Г, 2). Гидрирование проводят в автоклаве объемом 1 л, куда загружают 39 г метилового эфира каприллактима, 5 г кобальта, полученного восстановлением его окиси, и 120 г аммиака. В автоклаве, заполненном водородом до давления 7 атм, нагревают реакционную смесь в течение 8 ч при 150 °С. После охлаждения автоклава и снижения давления автоклав вскрывают и содержимое его переносят в эфир. При последующей разгонке эфирного экстракта получают 28 г (77%) 1,8-октаметилендиамина с т. кип. 113 °С/11 мм рт. ст. и т. пл. 56—57 °С.

3. ПОЛУЧЕНИЕ ИЗ СЕБАЦИНОВОЙ КИСЛОТЫ

Существует два способа превращения себациновой кислоты в 1,8-октаметилендиамин. Первый из них заключается в реакции дикарбоновой кислоты с аммиаком или мочевиной с образованием себацамида, перегруппировка которого в присутствии гипохлорита или гипобромита щелочного металла дает искомый 1,8-октаметилендиамин [35]. Согласно второму способу, основанному на реакции Шмидта, из себациновой кислоты получают ее диазид, перегруппировка которого приводит к 1,8-октаметилендиамину [38]. Последний способ из-за высокой стоимости и опасности работы с ази-

дом натрия вряд ли найдет практическое применение.

$$HOOC(CH_2)_8COOH \begin{cases} \xrightarrow{NH_3} H_2N\overset{\overset{O}{\|}}{C}(CH_2)_8\overset{\overset{O}{\|}}{C}NH_2 \xrightarrow{NaOBr} \\ \xrightarrow[H_2SO_4]{NaN_3} N_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}(CH_2)_8\overset{\overset{O}{\|}}{C}N_3 \longrightarrow \end{cases} \rightarrow H_2N(CH_2)_8NH_2$$

а. Через себацамид

В колбу, снабженную термометром, мешалкой, барботером для подачи газа и отводной трубкой, соединенной с водяным холодильником, загружают 1010 г (5 молей) себациновой кислоты. Включают обогрев и, когда температура достигает 150 °С, начинают подачу безводного аммиака. Реакционную смесь нагревают до 200—220 °С и выдерживают при этой температуре в течение 7—15 ч при непрерывной подаче аммиака. Пары воды, выделяющейся при реакции, конденсируются в холодильнике и собираются в приемнике. После того как количество воды достигает теоретического значения, расплавленную реакционную массу выливают в металлический противень. Затвердевший амид измельчают до величины частиц 20 меш и подвергают экстракции в течение нескольких часов 2%-ным раствором едкого натра. Затем порошкообразный продукт отфильтровывают, промывают метанолом и высушивают. Получают чистый себацамид с т. пл. 210—212 °С. Выход 80%.

В колбу помещают 452 г (11,3 моля) гидроокиси натрия (40%-ный избыток) в 900 г воды и 1200 г льда. По каплям при энергичном перемешивании добавляют 352 г (2,2 моля) брома, причем скорость его прикапывания регулируют таким образом, чтобы в реакционной среде в любой момент времени содержание свободного брома было минимальным. Температуру раствора гипобромита поднимают до 15 °С и очень быстро добавляют к нему 200 г (1 моль) мелко измельченного себацамида. По мере его растворения температура реакционной массы постепенно повышается. В конце реакции температура достигает 60—65 °С. После охлаждения реакционный раствор подвергают экстракции эфиром в условиях непрерывной жидкостной экстракции, продолжающейся 8 ч, и получают 71,5 г (50%) 1,8-октаметилендиамина с т. кип. 94 °С/1 мм рт. ст.

б. Через азид себациновой кислоты

140 г азида натрия растворяют в 1400 г концентрированной серной кислоты и во избежание улетучивания образующейся азотистоводородной кислоты полученный раствор сверху покрывают слоем метиленхлорида. К полученному раствору при перемешивании медленно добавляют 220 г себациновой кислоты, поддерживая температуру на уровне 25—30 °С. Когда выделение газа прекращается, смесь разбавляют водой до получения раствора с концентрацией серной кислоты 30%. Метиленхлоридный слой отделяют, а сернокислотный раствор нейтрализуют содой. После добавления избытка едкого натра 1,8-октаметилендиамин выделяется в виде масла, его высушивают над гидроокисью натрия и для очистки перегоняют. Выход диамина колеблется от 85 до 90%.

Л. 1,10-Декаметилендиамин

Общим способом синтеза длинноцепочечных алифатических диаминов является восстановление соответствующих динитрилов. С низкими выходами такие диамины образуются при аминировании гликолей [28, 156]. Так,

1,10-декаметилендиамин получается с выходом 78% путем восстановления себацонитрила натрием в метаноле [157] и с выходом 50—58% при восстановлении его литийалюминийгидридом [158, 159]. Наиболее высок выход (80—90%) 1,10-декаметилендиамина при каталитическом гидрировании себацонитрила в присутствии аммиака [160, 161]

$$NC(CH_2)_8CN \xrightarrow[\text{катализатор}]{H_2,\ NH_3} H_2N(CH_2)_{10}NH_2.$$

Исходный себацонитрил получают из бутадиена [160]

$$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 \xrightarrow{Cl_2} ClCH_2CH{=}CHCH_2Cl \xrightarrow[\text{цианирование}]{\text{частичное}}$$

$$\longrightarrow ClCH_2CH{=}CHCH_2CN \xrightarrow[Ni]{Fe}$$

$$\longrightarrow NCCH_2CH{=}CHCH_2CH_2CH{=}CHCH_2CN \xrightarrow{H_2} NC(CH_2)_8CN.$$

С более высоким выходом (82%) он, однако, образуется [162] при пропускании аммиака при 250—300 °С через себациновую кислоту в присутствии такого катализатора, как фосфорная кислота:

$$HOOC(CH_2)_8COOH \xrightarrow[H_3PO_4]{NH_3} NC(CH_2)_8CN.$$

Описан также очень сходный с этим способ синтеза себацонитрила нагреванием диамида себациновой кислоты при 250 °С в присутствии молибдата аммония [163].

И наконец, себацонитрил можно получать также теломеризацией этилена с четыреххлористым углеродом в присутствии перекиси бензоила [164]. При этом образуется с выходом 60% 1,1,1,5-тетрахлорпентан наряду с другими теломерами более низкого и более высокого молекулярного веса, которые можно отделить путем разгонки. Последующий гидролиз указанного продукта в серной кислоте дает 5-хлорвалерьяновую кислоту с выходом 78% [164]. При электролизе ее по Кольбе получается 1,8-дихлороктан с выходом 56% [165], взаимодействием которого с цианистым калием в диметилформамиде синтезируют требуемый себацонитрил [165].

$$CH_2{=}CH_2{+}CCl_4 \xrightarrow{(C_6H_5COO)_2} Cl(CH_2)_4CCl_3 \xrightarrow{H_2SO_4}$$

$$\longrightarrow Cl(CH_2)_4COOH \xrightarrow{e} Cl(CH_2)_8Cl \xrightarrow{KCN} NC(CH_2)_8CN.$$

В сборнике «Синтезы органических препаратов» [161] приведена подробная методика получения 1,10-декаметилендиамина каталитическим гидрированием себацонитрила.

В автоклав емкостью 1 л загружают 82 г (0,50 моля) себацонитрила, 6 г никеля Ренея в виде суспензии в 50 мл этанола и 68 г (4 моля) жидкого аммиака. Автоклав закрывают и создают водородом давление 105 атм. При нагревании до 90 °С начинается поглощение водорода, которое идет интенсивно при 110—125 °С. Процесс гидрирования занимает 1—2 ч. После охлаждения автоклава и снижения избыточного давления водорода и аммиака в него заливают этанол и разгружают. Этанольный раствор фильтруют через слой активированного угля, удаляя катализатор. Затем при атмосферном давлении отгоняют растворитель и перегоняют оставшийся 1,10-декаметилендиамин в вакууме (14 мм рт. ст.) при 143—146 °С. При охлаждении 1,10-декаметилендиамин затвердевает в белую массу с т. пл. 60 °С. Выход его составляет 68—69 г (79—80%). При увеличении загрузки исходных веществ в четыре раза выход диамина удается повысить до 85—90%.

Восстановление больших количеств себацонитрила в условиях, близких описанным выше, приведено в работе [155]. Там же указана подробная

методика приготовления никелевых катализаторов. Активный никелевый катализатор получают путем растворения 35 г метасиликата натрия в 875 мл воды с последующим подкислением раствора 22 мл концентрированной азотной кислоты (73%-ная). К полученному кислому раствору добавляют друг за другом 700 мл раствора нитрата никеля, содержащего 70 г никеля, и 140 г белой магнезии. Для получения однородной суспензии смесь тщательно перемешивают и добавляют к ней 5600 мл 5%-ного раствора бикарбоната натрия. При кипячении в течение нескольких минут смесь коагулирует. Выпавшее твердое вещество отфильтровывают, высушивают при 110 °С и прокаливают в течение нескольких часов при 450 °С, получая в результате мелкий светло-зеленый порошок, который прогревают при 460—475 °С в токе водорода. Такой никелевый катализатор является пирофором.

В автоклав с мешалкой загружают 2000 г себаценитрила, 750 г метанола, 700 г аммиака и 300 г никелевого катализатора. Создают водородом давление 70—126 атм и нагревают реакционную смесь при 110—115 °С до прекращения поглощения водорода, что занимает 3—3,5 ч. Затем автоклав охлаждают и снижают избыточное давление. Реакционную смесь фильтруют от катализатора и подвергают разгонке, получая 1680 г (выход 80%) 1,10-декаметилендиамина с т. пл. 60 °С и т. кип. 139—140 °С/12 мм рт. ст.

М. 1,12-Додекаметилендиамин

Для синтеза 1,12-додекаметилендиамина пригодны любой из двух способов получения алифатических диаминов с нормальными цепями. По первому лактам превращают в соответствующий лактимэфир, каталитическое гидрирование которого приводит к образованию диамина [45].

$$(CH_2)_{11}{-}C{=}O \;(\text{цикл через } NH) \xrightarrow{(CH_3)_2SO_4} (CH_2)_{11}{-}C{-}OCH_3 \;(\text{цикл через } {=}N) \xrightarrow[\text{Co, } NH_3]{H_2} H_2N(CH_2)_{12}NH_2$$

Исходный лауриллактам можно получить из бутадиена по следующей схеме. Циклизация 3 молекул бутадиена дает 1,5,9-циклододекатриен, окислением которого надуксусной кислотой с последующим гидрированием получают насыщенный эпоксид. В результате перегруппировки этого эпоксида в присутствии иодистого магния образуется циклододеканон. Бекмановская перегруппировка оксима последнего дает требуемый лауриллактам

$$3CH_2{=}CHCH{=}CH_2 \longrightarrow \text{1,5,9-циклододекатриен} \xrightarrow[2)\ H_2]{1)\ CH_3COOOH} \text{эпоксид} \xrightarrow{MgI_2} \text{циклододеканон} \xrightarrow[2)\ H_2SO_4]{1)\ NH_2OH} (CH_2)_{11}{-}C{=}O \;(\text{цикл через } NH)$$

1,5,9-Циклододекатриен — легкодоступное соединение. Вместе с тем данные об условиях превращения лауриллактама в лактимэфир и превращении последнего в 1,12-додекаметилендиамин весьма отрывочны, а сведения о выходах промежуточных продуктов и диамина просто отсутствуют [45].

Наилучшим способом синтеза 1,12-додекаметилендиамина является восстановление 1,10-дицианодекана. Восстановление идет с 78%-ным вы-

ходом под действием триизобутилалюминия [166] или диизобутилалюминийгидрида [167].

$$\text{(циклодекадиен-эпоксид)} \xrightarrow{H_2} \text{(циклодеканол)-OH} \xrightarrow{\text{окисление}}$$

$$\longrightarrow HOOC(CH_2)_{10}COOH \xrightarrow{NH_3} H_4NOOC(CH_2)_{10}COONH_4 \xrightarrow{-H_2O} NC(CH_2)_{10}CN$$

Описано также каталитическое восстановление на никеле Ренея [165]. Исходный 1,10-дицианодекан образуется через аммонийную соль 1,12-додекандикарбоновой кислоты [104]. В последние годы был разработан способ синтеза такого динитрила с помощью электролиза 6-хлоркапроновой кислоты по Кольбе [165] до 1,10-дихлордекана [168, 169]. 6-Хлоркапроновую кислоту можно получить путем взаимодействия капролактама, соляной кислоты и нитрита натрия [169]. 1,10-Дицианодекан получается при обработке 1,10-дихлордекана цианистым калием в диметилформамиде [165]

$$2Cl(CH_2)_5COOH \xrightarrow{e} Cl(CH_2)_{10}Cl \xrightarrow{KCN} NC(CH_2)_{10}CN.$$

Ниже приведена методика синтеза 1,12-додекаметилендиамина последним способом.

1. ПОЛУЧЕНИЕ 1,10-ДИХЛОРДЕКАНА

Электролиз проводят в стеклянной ячейке размером 10 × 10 × 1 см³, в которую впаяны два электрода в виде пластинок титана, металлизованных платиной, размером 8 × 8 × 0,3 см³. Ячейку помещают в охлаждающую баню и пропускают через нее с помощью циркуляционного насоса раствор 150 г (1 моль) 6-хлоркапроновой кислоты, 1,1 г натрия в 500 мл абсолютного метанола. Плотность тока во время процесса поддерживают в интервале 0,10—0,12 А/см². Реакцию ведут при температуре ниже 50 °С, как правило при 30—40 °С, до тех пор пока раствор не становится слабощелочным по лакмусу. После этого его подкисляют соляной кислотой и удаляют основное количество растворителя простой перегонкой. Остаток подвергают экстракции эфиром. Эфирный экстракт промывают 5%-ным раствором соды, удаляя непрореагировавшую кислоту, после чего высушивают его над безводным сульфатом натрия и отгоняют эфир. В результате последующей перегонки получают 68 г (выход 65%) 1,10-дихлордекана с т. кип. 101—102 °С/1 мм рт. ст. и n_D^{25} 1,4580.

2. ПОЛУЧЕНИЕ 1,10-ДИЦИАНОДЕКАНА

Смесь 60 г (0,28 моля) 1,10-дихлордекана, 45 г цианистого калия и 200 мл диметилформамида нагревают в течение 8 ч при 110—115 °С. Выпавший хлористый калий отфильтровывают, а фильтрат перегоняют, получая 40,5 г (выход 75%) 1,10-дицианодекана с т. кип. 145—146 °С/2 мм рт. ст., n_D^{16} 1,4550.

3. ПОЛУЧЕНИЕ 1,12-ДОДЕКАМЕТИЛЕНДИАМИНА

В автоклав загружают 20 г (1,04 моля) 1,10-дицианодекана, 8 г никеля Ренея (W-7) и 200 мл метанола и нагревают реакционную смесь в течение 2 ч при 100—110 °С и давлении водорода 110—130 атм. По окончании гидрирования катализатор отфильтровывают. После отгонки легколетучих веществ и растворителя фильтрат перегоняют и получают 13,8 г (выход 66%) 1,12-додекаметилендиамина с т. пл. 65,5—66,0 °С и т. кип. 145—148 °С/ /2 мм рт. ст.

Н. *бис*-(*п*-Аминоциклогексил)метан

В результате конденсации анилина и формальдегида в присутствии соляной кислоты образуется ароматический диамин — 4,4′-диаминодифенилметан. Исследованы закономерности образования такого диамина [170], разработаны промышленные способы его производства [171, 172]. Каталитическое гидрирование 4,4′-диаминодифенилметана в присутствии как катализатора активированной окиси кобальта [47] или рутения [47, 48] приводит к образованию с высоким выходом *бис*-(*п*-аминоциклогексил)метана.

$$C_6H_5-NH_2 + HCHO \xrightarrow{HCl} H_2N-C_6H_4-CH_2-C_6H_4-NH_2 \xrightarrow{H_2} H_2N-C_6H_{10}-CH_2-C_6H_{10}-NH_2$$

Другим способом синтеза такого диамина является каталитическое аминирование 4,4′-диоксидициклогексилметана, получающегося гидрированием 4,4′-диоксидифенилметана, продукта конденсации фенола и формальдегида [173]

$$HO-C_6H_{10}-CH_2-C_6H_{10}-OH \xrightarrow{NH_3} H_2N-C_6H_{10}-CH_2-C_6H_{10}-NH_2$$

Однако поскольку 4,4′-диаминодифенилметан производится в промышленных масштабах, то практический интерес представляют способы синтеза *бис*-(*п*-аминоциклогексил)метана, основанные на использовании указанного ароматического диамина. Необходимо отметить, что *бис*-(*п*-аминоциклогексил)метан существует в трех изомерных формах, а именно: *транс-транс*, *цис-транс* и *цис-цис*. Баркдолл с сотр. [174] описал условия выделения и идентификации указанных возможных геометрических изомеров. Диамин, получающийся гидрированием 4,4′-диаминодифенилметана, содержит все три изомера, причем относительные количества их зависят от типа катализатора и условий реакции [51, 175]. Разработаны методы разделения, позволяющие изменить соотношение изомеров в пользу того или иного изомера [176—178].

1. ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС ГИДРИРОВАНИЯ НА ОКИСИ КОБАЛЬТА

Каталитическая система представляет собой смесь окиси кобальта, окиси кальция и карбоната натрия [47, 174]. Окись кобальта получают нагреванием гексагидрата нитрата кобальта на воздухе от 200 до 750 °С в течение 15—24 ч. Окись кальция образуется в результате прокаливания гидроокиси кальция при 500 °С или карбоната кальция при 750 °С в муфельной печи в течение 24 ч на воздухе. Химически чистый карбонат кальция применяется без дальнейшей очистки. Гидрирование проводят во вращающемся автоклаве, куда загружают 100 г 4,4′-диаминодифенилметана, 10 г окиси кобальта, 15 г окиси кальция и 6,5 г безводного карбоната кальция. Нагревают автоклав в течение 6 ч при 215 °С и давлении водорода 120—220 атм. После охлаждения автоклава добавляют метанол и выгружают реакционную смесь, фильтруют ее через слой активированного угля для удаления катализатора. Поскольку катализатор самовоспламеняется, то при такой операции нужно соблюдать необходимые меры предосторожности. После удаления из фильтрата летучих его перегоняют и получают с выходом 86% *бис*-(*п*-аминоциклогексил)метан.

2. ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС ГИДРИРОВАНИЯ НА ДВУОКИСИ РУТЕНИЯ

Процесс гидрирования с использованием двуокиси рутения в качестве катализатора описан в работе [47]. В снабженный мешалкой автоклав емкостью 4 л загружают 1250 г (6,3 моля) 4,4′-диаминодифенилметана, 3125 мл диоксана и 25 г двуокиси рутения. После промывки автоклава водородом под давлением 14 кгс/см² для удаления воздуха реакционную смесь нагревают в течение 4 ч в интервале температур 100—120 °С при давлении водорода 166—200 атм. Автоклав охлаждают, добавляют в него метанол для облегчения разгрузки и выгружают продукт реакции. Катализатор отфильтровывают, из фильтрата при атмосферном давлении отгоняют растворитель, а остаток перегоняют в вакууме, получая 1223 г *бис*-(*п*-аминоциклогексил)метана с т. кип. 120 °С/0,8 мм рт. ст. — 128 °С/1,2 мм рт. ст., n_D^{25} 1,5051; эквивалент нейтрализации 105,1 (вычислено 105,2). В расчете на загруженный 4,4′-диаминодифенилметан выход гидрированного диамина составляет 92%.

3. ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС ГИДРИРОВАНИЯ НА РУТЕНИИ, НАНЕСЕННОМ НА ОКИСЬ АЛЮМИНИЯ

В отличие от гидрирования на двуокиси рутения при восстановлении ароматического диамина в присутствии как катализатора рутения на окиси алюминия применяется аммиак и процесс проводят при более высоких давлениях [48]. По литературным данным, такой процесс завершается в течение очень короткого промежутка времени и приводит к образованию продукта с высоким содержанием *транс-транс*-изомера. Такой продукт применяется для синтеза полиамидов с заданными свойствами. Катализатор получают сплавлением рутения с перекисью натрия, затем насыщают подложку раствором плавленой соли и высушивают.

В автоклав загружают 100 г 4,4′-диаминодифенилметана, 100 мл диоксана, 20 г аммиака и 12 г мелко измельченного катализатора, состоящего из 5% рутения, нанесенного на γ-окись алюминия. Гидрирование проводят в течение 3,75 мин при 200 °С и давлении 280 атм. После дополнительной выдержки при давлении 350 атм в течение 15 мин гидрирование заканчивают, автоклав охлаждают, давление снижают и выгружают реакционную смесь. После удаления катализатора фильтрацией из фильтрата отгоняют растворитель. В результате последующей вакуум-перегонки получают *бис*-(*п*-аминоциклогексил)метан с выходом 96%. Перегнанный продукт замерзает при 43,5 °С и содержит около 54% *транс-транс*-изомера.

4. НЕПРЕРЫВНЫЙ ПРОЦЕСС ГИДРИРОВАНИЯ НА РУТЕНИИ, НАНЕСЕННОМ НА ОКИСЬ АЛЮМИНИЯ

В основу непрерывного процесса могут быть положены условия гидрирования при периодическом способе [48]. Смесь 4 вес. ч. катализатора (5% рутения на окиси алюминия), 10 ч. аммиака, 50 ч. нормального бутилового эфира и 30 ч. 4,4′-диаминодифенилметана непрерывно подают через крышку вертикального реактора, имеющего еще отверстия для выхода газа в крышке и для выхода жидкости в днище. Ввод водорода расположен вблизи дна реактора. Реакцию проводят при 225 °С под давлением 350 атм. Средняя продолжительность пребывания реакционной смеси в реакторе 6 мин. Выходящий из реактора продукт реакции доводят до атмосферного давления, причем непрореагировавший аммиак испаряют и пускают в повторный цикл. Катализатор отделяют для повторного использования центрифугированием. Реакционную смесь подвергают разгонке, удаляя сначала раство-

ритель, а затем перегоняя гидрированный диамин. Из 30 ч. 4,4'-диаминодифенилметана получают: 0,6 ч. низкокипящих соединений, 25,8 ч. *бис*-(*п*-аминоциклогексил)метана с т. пл. 40 °С, 3 ч. 4-(4-аминобензил)циклогексиламина, 0,3 ч. исходного 4,4'-диаминодифенилметана и 0,3 ч. смолы. Не полностью гидрированные соединения можно использовать в повторном цикле.

О. 1,3-Диаминоциклогексан

1,3-Диаминоциклогексан можно получать по методу Курциуса [53] исходя из диметилового эфира 1,3-циклогександикарбоновой кислоты, получающегося гидрированием соответствующего фталата [179]. Однако этот путь слишком сложен: он включает превращение диметилового эфира в дигидразид, затем в диазид, последующую обработку диазида спиртом с образованием диуретана и, наконец, гидролиз диуретана концентрированной соляной кислотой, в результате чего получается хлоргидрат 1,3-диаминоциклогексана:

$$H_3COOC-C_6H_{10}-COOCH_3 \xrightarrow{H_2N-NH_2} H_2NNHCO-C_6H_{10}-CONHNH_2 \xrightarrow{HNO_2}$$

$$\rightarrow N_3CO-C_6H_{10}-CON_3 \xrightarrow{C_2H_5OH} H_5C_2OCO-NH-C_6H_{10}-NHCOOC_2H_5 \xrightarrow{HCl}$$

$$\rightarrow HCl \cdot H_2N-C_6H_{10}-NH_2 \cdot HCl$$

м-Динитробензол производят в промышленности нитрованием бензола в две стадии [180]. Восстановление *м*-динитробензола до *м*-нитроанилина идет легко в присутствии сульфида натрия [18]. *м*-Нитроанилин можно прямо гидрировать до 1,3-диаминоциклогексана [53] или сначала восстановить до *м*-фенилендиамина в присутствии как катализатора смеси платина — сульфат бария [53], а из *м*-фенилендиамина получить 1,3-диаминоциклогексан гидрированием в присутствии двуокиси рутения [49]

$$O_2N-C_6H_4-NO_2 \rightarrow$$

$$\rightarrow O_2N-C_6H_4-NH_2 \rightarrow H_2N-C_6H_4-NH_2 \rightarrow H_2N-C_6H_{10}-NH_2$$

(с прямым переходом от $O_2N-C_6H_4-NH_2$ к $H_2N-C_6H_{10}-NH_2$, показанным стрелкой)

Предпочтительным методом синтеза 1,3-диаминоциклогексана является прямое гидрирование *м*-динитробензола [51]. Восстановление проводят в отсутствие аммиака на таком катализаторе, как окись рутения. Восстановление нитрогрупп и бензольного ядра идет в одну стадию при сравнительно невысоких температурах

$$O_2N-C_6H_4-NO_2 \xrightarrow[H_2]{RuO_2} H_2N-C_6H_{10}-NH_2$$

В автоклаве нагревают при перемешивании и давлении водорода 125 атм 50,5 вес. ч. динитробензола, 125 ч. диоксана и 2,5 ч. двуокиси рутения.

Восстановление нитрогрупп и гидрирование ароматического ядра протекает при 75 и 100 °С соответственно. По окончании реакции катализатор отфильтровывают. В результате перегонки получают 1,3-диаминоциклогексан с выходом 75% и т. кип. 95—97 °С/30 мм рт. ст.; эквивалент нейтрализации 57,1 (вычислено 57,1).

Этот диамин существует в виде двух геометрических изомеров — *цис* и *транс*. В результате гидрирования *м*-фенилендиамина образуется практически один *транс*-изомер [49]. Высокая стереоспецифичность такого процесса связана с отсутствием изомеризации при гидрировании смеси *цис*- и *транс*-1,3-диаминоциклогексанов. Показано, что при получении этого диамина реакцией Курциуса и восстановлением *м*-нитроанилина образуется *цис*-изомер [53]. Данные о стереохимии продукта восстановления *м*-динитробензола в литературе отсутствуют.

П. 1,4-Диаминоциклогексан

1,4-Диаминоциклогексан получают теми же способами, что и его 1,3-изомер. К ним, в частности, относится реакция Курциуса [52] с использованием в качестве исходного вещества метилового эфира 1,4-циклогександикарбоновой кислоты, получающейся гидрированием диметилтерефталата [182]. Хотя все стадии этого четырехстадийного процесса идут с хорошим выходом, из-за многостадийности процесса и образования неустойчивого промежуточного азида этот метод не представляет практического интереса.

$$H_3COOC-C_6H_{10}-COOCH_3 \xrightarrow[2)\ HNO_3]{1)\ H_2NNH_2} N_3CO-C_6H_{10}-CON_3 \xrightarrow[2)\ HCl]{1)\ C_2H_5OH}$$

$$\longrightarrow HCl\cdot H_2N-C_6H_{10}-NH_2\cdot HCl$$

В результате нитрования хлорбензола получается смесь *о*- и *п*-хлорнитробензолов. *п*-Хлорнитробензол выделяют и аминируют, получая *п*-нитроанилин [180]. *п*-Нитроанилин получают также нитрованием ацетанилида с последующим гидролизом образующегося *п*-нитроацетанилида [180]. Предпочтительным способом синтеза 1,4-диаминоциклогексана является гидрирование *п*-нитроанилина в присутствии двуокиси рутения [51]. Этот диамин можно получить также ступенчатым восстановлением *п*-нитроанилина до *п*-фенилендиамина [180], а затем требуемого диамина [49]

$$O_2N-C_6H_4-NH_2 \longrightarrow H_2N-C_6H_4-NH_2 \longrightarrow H_2N-C_6H_{10}-NH_2$$

Прямое восстановление *п*-нитроанилина до 1,4-диаминоциклогексана проводят в автоклаве [51]. Смесь 50 вес. ч. *п*-нитроанилина, 125 ч. абсолютного этанола и 2,5 ч. двуокиси рутения выдерживают в качающемся автоклаве под давлением водорода 135 атм. Восстановление нитрогрупп идет при 80—85 °С, а гидрирование ароматического кольца — при 105—110 °С. После окончания реакции и разгонки реакционной смеси получают с выходом 74% 1,4-диаминоциклогексан, имеющий т. кип. 90 °С/22 мм рт. ст. и эквивалент нейтрализации 57,5 (вычислено 57,1). Хотя данные по стереохимии такого продукта отсутствуют, при восстановлении в аналогичных условиях Пономарев и сотр. [183] получали только *транс*-изомер из возможных *транс*- и *цис*-1,4-диаминоциклогексанов.

При гидрировании *п*-фенилендиамина в качестве катализатора наиболее целесообразно применять 5% рутения на угле [49]. В этой реакции

27 г (0,25 моля) *n*-фенилендиамина, 80—270 г метанола и 4 г указанного катализатора нагревают при перемешивании в автоклаве при 160 °С и давлении водорода 110 атм. После поглощения расчетного количества водорода автоклав охлаждают, продукт реакции выгружают, отфильтровывают катализатор и выделяют гидрированный диамин перегонкой. Выход 1,4-диаминоциклогексана, который получается исключительно в *транс*-форме, составляет 88%.

Р. Метилдиаминоциклогексаны

В этом разделе будет рассмотрено получение 1-метил-2,4-диаминоциклогексана и 1-метил-2,6-диаминоциклогексана. В результате ступенчатого нитрования толуола образуется 2,4-динитротолуол или смесь 2,4- и 2,6-динитротолуолов в разном соотношении [184]. Гидрирование указанной смеси дает соответствующие толуилендиамины [184], каталитическое гидрирование которых приводит к образованию требуемых метилдиаминоциклогексанов [50]

CH_3, NH_2, NH_2 — H_2N, CH_3, NH_2 $\xrightarrow{H_2}$ CH_3, NH_2, NH_2 — H_2N, CH_3, NH_2

В снабженный мешалкой автоклав емкостью 1 л загружают 153,8 г (1,26 моля) смеси толуилендиаминов, содержащей 80% 2,4-изомера и 20% 2,6-изомера, 5 г двуокиси рутения и 600 мл сухого диоксана. Заполняют автоклав водородом, для чего его пять раз промывают водородом под давлением 14—17,5 атм. Гидрирование проводят в течение 40 ч при 120—140 °С под давлением 240—310 атм. По окончании реакции из реакционной смеси отгоняют диоксан, а затем в вакууме перегоняют смесь метилдиаминоциклогексанов при 73,5—75 °С/3,0—3,1 мм рт. ст. Выход гидрированных диаминов составляет 126 г или в расчете на загруженный толуилендиамин 78,2%; эквивалент нейтрализации 64,4 (вычислено 64,2).

С. Пиперазин

Как уже указывалось, пиперазин производится фирмами Jefferson, Union Carbide и Dow, запатентовавшими различные способы синтеза этого диамина. Пиперазин получают циклизацией моноэтаноламина [54, 185—188] и диэтаноламина [189], пиролизом хлоргидрата моноэтаноламина [190] и дихлоргидрата 2-(2-аминоэтиламино)этанола [191, 192] и взаимодействием 1-(2-аминоэтил)азиридина с соляной кислотой с последующей обработкой гидроокисью натрия [193]. При циклизации моноэтаноламина в присутствии аммиака и смеси никеля, меди и окиси хрома в качестве катализатора основным продуктом реакции является пиперазин [54]. Кроме него получается еще много других веществ, и среди них этилендиамин, диэтилентриамин, N-аминоэтилпиперазин, аминоэтилэтаноламин и оксиэтилпиперазин. Поэтому для получения пиперазина с высоким выходом необходима тщательная разгонка продукта реакции и повторное использование непрореагировавших продуктов. Некоторые побочные продукты, например 1-(2-аминоэтил)пиперазин и диэтилентриамин, являются ценными в практическом отношении веществами, поэтому в отдельных случаях их выделяют наряду

с основным продуктом реакции — пиперазином [186, 187].

$$HOCH_2CH_2NH_2 + H_2NCH_2CH_2OH \xrightarrow[\text{катализатор}]{NH_3,\ H_2} \text{пиперазин (HN}(CH_2CH_2)_2\text{NH)}$$

Разработан непрерывный процесс получения пиперазина под давлением в реакторе с закрепленным слоем катализатора. Катализатор готовят следующим образом: из смеси 75 мол.% окиси никеля, 23 мол.% окиси меди и 2 мол.% окиси хрома прессуют таблетки и подвергают их восстановлению водородом при 200—400 °С, поэтому катализатор, который используют в процессе получения пиперазина, действительно содержит металлический никель, металлическую медь и окись хрома.

В реактор, обогреваемый даутермом, подают моноэтаноламин, водород, аммиак и воду. Температуру реакции поддерживают на уровне 220—230 °С, процесс ведут под давлением 200 атм, причем парциальное давление водорода колеблется в интервале 60—80% общего давления. Молярное соотношение аммиака и моноэтаноламина составляет 2,5—4,5 : 1,0, количество воды находится в пределах 15—100 вес.% от загруженного амина. Оптимальная продолжительность контакта достигается при скорости подачи моноэтаноламина 225—2250 г/ч в расчете на 450 г катализатора. Конверсия моноэтаноламина в амины в таких условиях достигает 75—95%. В табл. 2.4 указаны амины, образующиеся в таком процессе, и их температуры кипения.

Таблица 2.4

ТЕМПЕРАТУРА КИПЕНИЯ АМИНОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ЦИКЛИЗАЦИИ МОНОЭТАНОЛАМИНА [54]

Амин	Т. кип., °С	Амин	Т. кип., °С
N-Метилэтилендиамин	115	Моноэтаноламин	170
Этилендиамин	117	Диэтилентриамин	207
N-Этилэтилендиамин	129	N-Аминоэтилпиперазин	221
N-Метилпиперазин	135	N-Оксиэтилпиперазин	242
Пиперазин	145	2-(2-Аминоэтиламино)этанол	242
N-Этилпиперазин	156		

Выходящий из реактора поток, содержащий водород, аммиак, воду и амины, обезгаживают, получая смесь 10—50 вес.% воды и 5—10 вес.% аммиака. Путем перегонки количество воды в смеси уменьшают до 5—15%. В результате непрерывной перегонки получают легкую фракцию с т. кип. 102—145 °С, содержащую 20—40 вес.% пиперазина. Остальные 60—80% приходятся на воду, N-метилпиперазин, N-этилпиперазин и этилендиамин. При повторной разгонке этой фракции удаляется смесь воды, N-алкилпиперазинов и этилендиамина, которые можно повторно использовать. В кубовом остатке после такой повторной перегонки находится практически весь пиперазин, который был в легкой фракции, очищают его дополнительной перегонкой. После удаления при непрерывной перегонке легкой фракции отгоняется при 145—152 °С практически чистый пиперазин. Вслед за ним в интервале температур 152—180 °С собирают фракцию, состоящую из непрореагировавшего моноэтаноламина и диэтилентриамина. Эту фракцию можно возвращать в реактор для повторного использования. И наконец, в результате вакуум-перегонки остатка получают практически чистый N-аминоэтилпиперазин.

Таблица 2.5

УСЛОВИЯ РЕАКЦИИ И ПРОДУКТЫ ЦИКЛИЗАЦИИ МОНОЭТАНОЛАМИНА [54]

	Опыт 1	Опыт 2
Температура реакции, °С	223	227
Скорость подачи водорода, $м^3/ч$	22,5	22,5
Давление, атм	200	200
Скорость подачи исходных веществ, л/ч		
моноэтаноламин (МЭА)	600	600
аммиак (безводный)	300	300
вода	520	520
Молярное соотношение NH_3 : МЭА	1,1	1,1
Объемная скорость, г/ч·мл катализатора	3,1	3,1
Степень превращения МЭА, %	71,4	75,4
Выход, мол.%		
этилендиамин	12,0	15,0
пиперазин	47,6	58,0
диэтилентриамин	9,0	3,3
N-аминоэтилпиперазин	15,0	17,5
оксиэтилпиперазин	6,0	3,5
остаток	10,4	2,7

В табл. 2.5 приведены результаты двух параллельных опытов в реакторе, содержащем 60 л катализатора (окись хрома — никель — медь).

Т. 2-Метилпиперазин

2-Метилпиперазин получают циклизацией N-(2-оксипропил)этилендиамина в присутствии катализатора гидрирования — дегидрирования.

$$H_2N-CH_2CH_2-NH-CH_2-CH(OH)-CH_3 \xrightarrow{-H_2O} \text{2-метилпиперазин}$$

Исходный замещенный этилендиамин легко образуется при взаимодействии избытка этилендиамина с окисью пропилена [194]. В литературе описаны два способа синтеза 2-метилпиперазина, периодический процесс при нормальном давлении [55] и непрерывный процесс при повышенном давлении [195]. При производстве 2-метилпиперазина в больших количествах целесообразно применять непрерывный способ, для получения же этого диамина в небольшом объеме проще, конечно, воспользоваться периодическим процессом, протекающим при атмосферном давлении. Поэтому ниже описаны оба метода.

1. ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС

Периодический процесс заключается в нагревании смеси N-(2-оксипропил)этилендиамина и никеля Ренея. Для реакции можно использовать любой мелко измельченный катализатор гидрирования — дегидрирования. Наиболее удобно пользоваться суспензией никеля Ренея в воде. Перед началом процесса избыточную воду декантируют, так что действительный (сухой) вес никеля после сцеживания воды равен половине веса «влажного» катализатора.

В трехгорлой колбе, снабженной мешалкой, термометром на 300°С и простым дефлегматором, с рубашкой для охлаждения, нагревают при

перемешивании смесь N-(2-оксипропил)этилендиамина и влажного катализатора (концентрация последнего 4,3% в расчете на сухой вес). Смесь выдерживают при 100 °С в течение 4 ч. За это время из реакционной среды удаляется вода, содержащаяся в катализаторе и выделяющаяся при реакции. Затем температуру поднимают и перегоняют образовавшийся 2-метилпиперазин. В конце перегонки температура в реакционной колбе не превышает 200—250 °С. Выход такого неочищенного 2-метилпиперазина составляет 88—91%.

Для очистки его перегоняют на ректификационной стеклянной колонке размером 120 см × 9 мм с электрообогревом, которая заполнена насадкой из нихромовой проволоки. Собирают фракцию с т. кип. 151—156 °С, которая представляет собой 2-метилпиперазин со степенью чистоты более 98%.

2. НЕПРЕРЫВНЫЙ ПРОЦЕСС

В непрерывном процессе применяется трубчатый реактор из нержавеющей стали с внутренним диаметром 25 мм. Часть его длиной 60 мм заполняется 310 г гранулированного катализатора Harshaw Ni 0104-T, который представляет собой 60% никеля, нанесенного на кизельгур. На катализатор насыпают слой колец Рашига размером 6 мм, причем высота слоя составляет 30,5 см. В этом слое идет предварительный нагрев исходного вещества, поступающего в реактор. Реактор обогревают даутермом через наружную рубашку. Воздух из реактора вытесняют водородом и нагревают его до 130 °С. Водород подают через крышку реактора и с помощью его на всем протяжении процесса поддерживают в аппарате давление 3,5 атм.

Сверху в реактор с помощью насоса подают смесь N-(2-оксипропил)этилендиамина и воды (50 : 50 вес.%), которая проходит через слой катализатора со скоростью 100 мл/ч. По охлаждении реакционный продукт подвергают разгонке, собирая фракцию с т. кип. 151—156 °С. Обычно процесс занимает 225 ч, причем суммарный выход 2-метилпиперазина составляет 80 вес.%.

Исследовано влияние на процесс получения 2-метилпиперазина температуры и давления. В какой-то степени давление водорода и температура реакции — факторы взаимосвязанные. При проведении процесса при температурах ниже 160 °С увеличение давления выше 3,5 атм приводит к понижению выхода диамина. В то же время при температурах выше 160 °С с повышением давления от 14 до 21 атм выход 2-метилпиперазина увеличивается.

Исследовано также влияние на выход 2-метилпиперазина объема N-(2-оксипропил)этилендиамина, пропущенного через данное количество катализатора в единицу времени (скорость подачи). С наиболее высоким выходом 2-метилпиперазин получается при скорости подачи диамина 0,25—0,50 г/ч на 1 г катализатора.

Добавки воды в реакционную смесь обычно приводят к повышению выхода 2-метилпиперазина. Это нашло подтверждение в опытах с безводным амином. Если в начале процесса выход 2-метилпиперазина был 72%, то через 150 ч он, постепенно уменьшаясь, составлял 55—59%. Если в этот момент безводный амин заменить на водный с содержанием воды 50 вес.%, то в последующие 12 ч выход конечного диамина достигнет 82%.

У. 2,5-Диметилпиперазин

Ряд способов синтеза 2,5-диметилпиперазина нашел отражение в патентах, появившихся начиная с 1958 г. К ним относятся следующие периодические процессы: циклоаминирование изопропаноламина [56, 196—198]

и 2-аминопропанола-1 [199] и каталитическое гидрирование 2,5-диметилпиразина [200]. Описан также непрерывный парофазный процесс с использованием изопропаноламина [56]. Хотя все эти разработки пока не нашли широкого промышленного внедрения, практическую ценность представляет бимолекулярное циклоаминирование изопропаноламина

$$2CH_3CH(OH)CH_2NH_2 \longrightarrow \text{2,5-диметилпиперазин } (H_3C-C_4H_6(NH)_2-CH_3)$$

Исходный изопропаноламин в настоящее время получают на фирме Union Carbide взаимодействием аммиака с окисью пропилена [84]. Реакция его циклизации проводится под давлением водорода в присутствии никеля Ренея как катализатора. 2,5-Диметилпиперазин получается в виде смеси *транс-* и *цис-*изомеров, наряду с ним выделяют также непрореагировавший изопропаноламин и побочный продукт — 2,5-диметилпиразин. Наибольшее значение имеет *транс-*2,5-диметилпиперазин, т. пл. 118 °С, применяющийся в синтезе поликонденсационных полимеров. Поэтому ниже описываются условия получения 2,5-диметилпиперазина, содержащего преимущественно *транс-*изомер, способы выделения такого изомера из смеси, а также условия *цис-транс-*изомеризации.

В автоклав с мешалкой, предназначенный на рабочее давление до 84 атм, загружают изопропаноламин и влажный никель Ренея, содержащий около 50% воды. Катализатор берется в расчете 5 г никеля Ренея на 1 моль изопропаноламина. При перемешивании воздух заменяют азотом, а тот в свою очередь — водородом. Под давлением 84 атм автоклав быстро нагревают до 220 °С, причем избыточное давление, развивающееся за счет термического расширения водорода, несколько раз сбрасывают. Реакцию проводят (в таких условиях) в течение 4—8 ч. После окончания реакции автоклав охлаждают и при температуре ниже 80 °С постепенно снижают давление. Чтобы предотвратить кристаллизацию *транс-*2,5-диметилпиперазина при разгрузке автоклава, в него вводят воду в количестве примерно 10 вес.% от исходного изопропаноламина. Никель Ренея удаляют фильтрацией водной смеси, а фильтрат разгоняют на колонке размером 120 × 2,8 см, заполненной спиральками. Вначале при температуре 98 °С отгоняется водный азеотроп побочного 2,5-диметилпиразина с содержанием последнего 30—35%; выход его составляет 1% веса исходного изопропаноламина. Затем при 155 °С отгоняются остатки воды с небольшой примесью 2,5-диметилпиразина и 2,5-диметилпиперазина. Диметилпиперазин собирают вместе с непрореагировавшим изопропаноламином как фракцию с т. кип. 155—170 °С. Для удаления изопропаноламина к диметилпиперазиновой фракции добавляют этилбензол в количестве 20—40% веса этой фракции и перегоняют при 131 °С азеотроп этилбензола с изопропаноламином. Вместо этилбензола с этой целью можно использовать толуол и хлорбензол [201]. После такой азеотропной отгонки остается смесь *транс-* и *цис-*2,5-диметилпиперазина, причем по данным ИК-спектроскопии [198] 80% приходится на долю *транс-*изомера, а 20% — на долю *цис-*изомера; суммарный выход их достигает 77%.

Так как изопропаноламин и продукты реакции имеют близкие температуры кипения, фракционная перегонка не является эффективным способом разделения указанных соединений. В табл. 2.6 указаны температуры плавления и кипения четырех соединений, содержащихся в продукте реакции.

Описана следующая методика разделения *транс-*2,5-диметилпиперазина от его *цис-*аналога [56]. Смесь с преобладанием *транс-*изомера (как только

что описанная смесь 80 : 20) растворяют в 1,2 ч. по весу гептана при 85—95 °С, охлаждают раствор до комнатной температуры, при этом выпадает кристаллический *транс*-2,5-диметилпиперазин. При этом в растворе остается лучше растворимый *цис*-изомер. Выпавший *транс*-изомер отфильтровывают, дважды промывают гептаном, причем каждая порция гептана по весу составляет 0,4 от веса исходной смеси 2,5-диметилпиперазинов. Очищают *транс*-изомер повторной перекристаллизацией из гептана. При перегонке гептанового фильтрата получают фракцию с преимущественным содержанием *цис*-изомера.

Таблица 2.6

ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ И КИПЕНИЯ ПРОДУКТОВ ЦИКЛОАМИНИРОВАНИЯ ИЗОПРОПАНОЛАМИНА

Соединение	Т. кип., °С	Т. пл., °С
транс-2,5-Диметилпиперазин	160	118
цис-2,5-Диметилпиперазин	162	18
2,5-Диметилпиразин	153	15
Изопропаноламин	159	1

цис-2,5-Диметилпиперазин изомеризуют в *транс*-изомер нагреванием в автоклаве в среде водорода в присутствии катализатора. В качестве катализатора применяют смесь медь — хромит бария, при этом 80%-ная *цис-транс*-конверсия достигается за 2,5 ч при нагревании при 240 °С и давлении 120 атм [202]. Изомеризация идет также в условиях получения 2,5-диметилпиперазина из изопропаноламина (см. выше) [56]. Так, смесь *цис*- и *транс*-изомеров, содержащая главным образом *цис*-2,5-диметилпиперазин, или смесь их с изопропаноламином нагревают в течение 4 ч в автоклаве при 210 °С и давлении 84 атм (водород) и получают 2,5-диметилпиперазин, обогащенный *транс*-изомером. Такую смесь разделяют в условиях, которые только что были описаны.

Ф. 2,6-Диметилпиперазин

2,6-Диметилпиперазин получают конденсацией диизопропаноламина с аммиаком в присутствии никелевого или кобальтового катализатора [57]

$$H_3C-CH(OH)-CH_2-NH-CH_2-CH(OH)-CH_3 \xrightarrow{NH_3} \text{2,6-диметилпиперазин } (H_3C, CH_3; \text{ NH, NH})$$

Исходный диизопропаноламин производится на фирме Union Carbide из аммиака и окиси пропилена [10].

Нагревают диизопропаноламин примерно с двукратным избытком аммиака до 170—200 °С в присутствии никелевого или кобальтового катализатора под давлением водорода от 24,5 до 66,5 атм. Продолжительность реакции 4—6 ч. Наиболее эффективными оказались такие катализаторы, как никель Ренея и кобальт Ренея. Реакция идет уже при концентрации катализатора примерно 2 г/моль диизопропаноламина, но с наиболее высоким выходом 2,6-диметилпиперазин получается, когда количество катализатора составляет 10 г на 1 моль амина. Поскольку вода не оказывает никакого влияния на процесс, то можно использовать как безводный, так и водный аммиак. Выход 2,6-диметилпиперазина в таких условиях от 60 до более чем 70%. Ниже приводится подробное описание такого процесса.

В автоклав с мешалкой на рабочее давление 85 атм емкостью 4 л, изготовленный из нержавеющей стали, загружают 5 молей диизопропаноламина и в качестве катализатора 50 г кобальта Ренея, отжатого от воды. Воздух в автоклаве вытесняют азотом. Из мерного цилиндра азотом перепускают 10 молей безводного аммиака. Нагревают автоклав в течение 6 ч при 190 °С,

при этом давление в нем возрастает от 14 до 65 атм. По окончании реакции автоклав охлаждают и продукт реакции отфильтровывают для удаления катализатора. После отгонки аммиака и летучих веществ остаток перегоняют, собирая 2,6-диметилпиперазин как фракцию с т. кип. 155—165 °С. Выход его в расчете на исходный диизопропаноламин составляет 73%. Перекристаллизацией из гептана получают чистый 2,6-диметилпиперазин с т. пл. 113—114 °С.

По данным По́упа и Рида [203] и Сигнареллы [61], в таких условиях образуется *цис*-2,6-диметилпиперазин. Поуп и Рид выделили *цис*-2,6-диметилпиперазин в небольшом количестве при восстановлении изонитрозоацетона и последующем гидрировании образующегося производного пиразина; основным продуктом в таком процессе был 2,5-диметилпиперазин. Сигнарелла получил *цис*-2,6-диметилпиперазин с т. пл. 115—116 °С циклизацией 2,2′-иминодипропиоэтилового эфира бензиламида до 4-бензил-*цис*-2,6-диметил-3,5-дикетопиперазина, восстановлением последнего литийалюминийгидридом и последующим каталитическим дебензилированием образующегося 4-бензил-*цис*-2,6-диметилпиперазина [61]. Ишигуро и др. [204] был синтезирован *транс*-изомер 2,6-диметилпиперазина каталитическим дегидрированием N-(2-оксипропил)-2-аминопропиламина; т. кип. *транс*-изомера 162—166 °С, т. пл. дитозилата 199,5—200,5 °С (перекристаллизация из горячего этанола).

X. *м*- и *п*-Ксилилендиамины

Продукты коксохимической и нефтехимической промышленности — *м*- и *п*-ксилилендиамины — выделяют из смеси *о*-, *п*- и *м*-изомеров. Окислением *п*-ксилола воздухом или азотной кислотой получают терефталевую кислоту [205]. При окислении *м*-ксилола в аналогичных условиях образуется изофталевая кислота. Один из способов синтеза ксилилендиаминов, разработанный на фирме California Research Corporation (теперь Chevron Research Corp.), заключается в том, что из терефталевой или изофталевой кислоты при взаимодействии с аммиаком получают соответствующие нитрилы, последующее гидрирование которых дает желаемые диамины [63, 206].

$$HOOC{-}C_6H_4{-}COOH \xrightarrow[-H_2O]{NH_3} NC{-}C_6H_4{-}CN \xrightarrow{H_2} H_2NCH_2{-}C_6H_4{-}CH_2NH_2$$

Как следовало из появившихся в 1966 г. данных, фирмой Showa Denko (Япония) разработан новый экономичный способ производства смеси *м*- и *п*-ксилилендиаминов [8, 207]. По этому методу окислительным аммонолизом смеси (70 : 30) *м*- и *п*-ксилолов получают смесь фталонитрилов, каталитическое гидрирование которых приводит к образованию соответствующих ксилилендиаминов.

$$H_3C{-}C_6H_4{-}CH_3 \xrightarrow[O_2]{NH_3} NC{-}C_6H_4{-}CN \xrightarrow{H_2} H_2NCH_2{-}C_6H_4{-}CH_2NH_2$$

При окислительном аммонолизе отпадает необходимость в окислении ксилолов до соответствующих дикарбоновых кислот. Кроме того, немаловажно и то, что смесь изомерных ксилолов примерно в четыре раза дешевле чистого *м*-ксилола [8]. До настоящего времени подробные данные об условиях этого процесса отсутствуют, имеется лишь патент, в котором описывается окислительный аммонолиз ксилолов до фталонитрилов [209].

1. ПОЛУЧЕНИЕ ИЗ ТЕРЕФТАЛЕВОЙ И ИЗОФТАЛЕВОЙ КИСЛОТ

Способ синтеза ксилилендиаминов из изофталевой или терефталевой кислоты одинаково хорошо применим для получения *м*-ксилилендиамина, *п*-ксилилендиамина или их смеси; все зависит от того, какая кислота используется в качестве исходного соединения [63]. В испаритель при 315—370 °С током азота непрерывно подают изофталевую или терефталевую кислоту или их твердую смесь. Одновременно туда под давлением 1,4—4,2 атм поступает газообразный аммиак, предварительно нагретый до 425—480 °С, который, контактируя с кислотой, дает расплавленную массу частично прореагировавшей кислоты (в таких условиях реагирует примерно 20—30% карбоксильных групп). С помощью избытка аммиака пары реакционной массы направляются в реактор дегидратации, заполненный таким катализатором, как окись алюминия. В нем при 400—455 °С исходная и частично прореагировавшая кислоты превращаются в соответствующие фталонитрилы. Затем реакционную смесь переносят в рекуператор с ксилолом, нагретым до 95—150 °С. После удаления аммиака и водорода реакционный раствор без дополнительной очистки направляется в реактор каталитического гидрирования, содержащий катализатор — восстановленную окись кобальта или никель. Гидрирование проводят при 105—160 °С и давлении 140—350 атм. В реакционную смесь можно добавлять аммиак в количестве 10—50 вес.% от загрузки исходных веществ. Ксилилендиамины выделяют из продукта реакции перегонкой.

В качестве примера ниже приведена методика получения *м*-ксилилендиамина. Под давлением 1,26 атм в испаритель непрерывно подают при 325—350 °С твердую изофталевую кислоту и азот (молярное соотношение 1 : 2,8). Одновременно начинают подачу аммиака, предварительно нагретого до 480—487 °С, причем отношение аммиака и изофталевой кислоты в молях равно 19 — 20 : 1. Образующийся расплав испаряют и с током избыточного аммиака направляют в реактор дегидратации с объемной скоростью 1,0 г кислоты на 1 см^3 в час. Дегидратацию проводят при 400—455 °С под давлением 0,07 атм в присутствии окиси алюминия как катализатора. Пары изофталонитрила вместе с аммиаком, азотом, водой, бензонитрилом, *м*-цианобензамидом, водородом, ксилолом и углекислым газом направляют при 455—480 °С в рекуператор, в котором находится ксилол при температуре 112 °С и атмосферном давлении. Ксилольный раствор содержит 31% продукта, представляющего собой смесь изофталонитрила (97,9%), бензонитрила (1,1%) и *м*-цианобензамида (1,0%). Во вращающийся автоклав загружают указанный ксилольный раствор, окись кобальта как катализатор и аммиак в количестве 25 вес.% от полной загрузки. Гидрирование проводят под давлением 210 атм при 120 °С. Скорость гидрирования составляет 0,54 г изофталонитрила на 1 см^3 катализатора в час. После отгонки растворителя остающийся продукт содержит 90,4% (молярный выход 92,3%) *м*-ксилилендиамина, 0,8% моноаминов и 8,8% смолы.

2. ОКИСЛИТЕЛЬНЫЙ АММОНОЛИЗ

Окислительный аммонолиз представляет собой общий способ синтеза ароматических нитрилов из соответствующих алкилбензолов. Он заключается в газофазной реакции алкилзамещенных бензолов (например, толуо-

ла) с аммиаком и кислородом в присутствии катализатора при повышенных температурах. Исследованы закономерности окислительного аммонолиза толуола, изопропилбензола до бензонитрила и изомерных ксилолов, дающих терефталонитрил, изофталонитрил и *о*-фталонитрил [208, 210—214]. Ога [209] рекомендует следующие условия для получения изофталонитрила и смеси тере- и изофталонитрилов из соответствующих ксилолов (методика восстановления фталонитрилов в соответствующие ксилилендиамины приведена выше).

Катализатор, применяемый в процессе окислительного аммонолиза, получают следующим образом. При нагревании готовят раствор 3,3 г метаванадата аммония в растворе 4,2 г окиси мышьяка в 60 мл воды. К полученному раствору добавляют 2,5 г сульфата калия. При смешении такого раствора с 70 г очищенного кизельгура получают пасту, которую сушат, а затем прогревают на воздухе в течение 12 ч при 350 °С. Такой катализатор загружают в реактор, нагреваемый на соляной бане. Через реактор при 383 °С пропускают газообразную смесь *м*-ксилола (1,5 об.%), аммиака (5,5 об.%) и воздуха (93,0 об.%), причем продолжительность контакта смеси и катализатора не превышает 2,5 с. В таких условиях 75,8 мол.% *м*-ксилола превращается в чистый белый изофталонитрил, а 11,8 мол.% *м*-ксилола дает *м*-толуонитрил. В расчете на прореагировавший аммиак выход составляет 73,8 мол.%.

В окислительном аммонолизе применяется также катализатор, который получают растворением 9,2 г ванадилсульфата в 50 мл водного раствора 6,2 г окиси мышьяка и 4,2 г гидроокиси лития. Смешением такого раствора с 55 г двуокиси титана получают пасту, которую высушивают, а затем прогревают на воздухе при 350 °С в течение 16 ч. При температуре 390 °С через катализатор пропускают газообразную смесь, содержащую 1,5 об.% смеси 32,1% *п*-ксилола и 67,9% *м*-ксилола, 7,5 об.% аммиака и 91 об.% воздуха, причем продолжительность контакта составляет 2,5 с. При этом из 83,5 мол.% смеси ксилолов образуются фталонитрилы, а 3 мол.% ксилолов превращается в толунитрилы. В расчете на прореагировавший аммиак выход составляет 75,8%.

V. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Некоторые физические свойства алифатических диаминов представлены в табл. 2.7—2.9. Эти вещества являются сильными основаниями, их летучие представители имеют запах, похожий на запах аммиака. Они дымят на воздухе и поглощают углекислый газ с образованием карбонатов. Все рассмотренные выше алифатические диамины растворимы в спирте. Низкомолекулярные диамины растворимы в воде, с повышением молекулярного веса растворимость ухудшается.

В табл. 2.10 приведены характеристические полосы поглощения алифатических диаминов в ИК-спектрах. В справочниках по ИК-спектрам можно найти дополнительные данные по этому вопросу [215, 216]. В ближней инфракрасной области алифатические первичные и вторичные диамины имеют комбинационные полосы и обертоны азот — водород. В области валентных колебаний связи азот — водород первичные амины дают как обертоны, так и комбинационные полосы, тогда как вторичные амины имеют только первый обертон в этой области колебаний [217]. В табл. 2.10 указаны частоты этих полос.

Для идентификации соединений и определения аминогрупп можно использовать метод спектроскопии комбинационного рассеяния. Однако пока этот метод не получил широкого распространения [218].

В спектрах ядерного магнитного резонанса протоны связи азот — водород алифатических и алициклических аминов дают сигнал в области δ

Таблица 2.7

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛИФАТИЧЕСКИХ ДИАМИНОВ

Диамин	Формула	Т. пл., °C	Т. кип., °C	d_4^{20}	n_D^{20}	Точка воспламенения (открытая чашка), °C
Этилендиамин	$H_2N(CH_2)_2NH_2$	8,5	116,5	0,8994	1,4499	37
1,2-Пропилендиамин	$H_2N(CH_2)CH(NH_2)CH_3$	—37 [г]	121	$0,8640_{20}$	1,4455	33
1,3-Пропилендиамин	$H_2N(CH_2)_3NH_2$	—23,5	140	$0,8881_{20}$	1,4583	48
1,4-Бутилендиамин	$H_2N(CH_2)_4NH_2$	27—28	158—159	$0,877^{25}$		
1,5-Пентаметилендиамин	$H_2N(CH_2)_5NH_2$	9	178—180	$0,873^{25}$		
1,6-Гексаметилендиамин	$H_2N(CH_2)_6NH_2$	42	204—205			
N,N'-Диметил-1,6-гексаметилендиамин	$CH_3NH(CH_2)_6NHCH_3$		205			
1,7-Гептаметилендиамин	$NH_2(CH_2)_7NH_2$	28—29	223—225			
4,4-Диметил-1,7-гептаметилендиамин	$NH_2(CH_2)_3C(CH_3)_2(CH_2)_3NH_2$		72/0,3 мм рт. ст.	0,8625	1,4640	
1,8-Октаметилендиамин	$NH_2(CH_2)_8NH_2$	50—52	240—241			
1,10-Декаметилендиамин	$NH_2(CH_2)_{10}NH_2$	61,5	140/12 мм рт. ст.			
1,12-Додекаметилендиамин	$NH_2(CH_2)_{12}NH_2$	66—67	187/16 мм рт. ст.			
Пиперазин	$HN(CH_2)_2NHCH_2CH_2$ (цикл)	104	148		$1,446^{113}$	88
2-Метилпиперазин	$HNCH(CH_3)CH_2NHCH_2CH_2$ (цикл)	65—66	155,6			73
цис-2,5-Диметилпиперазин	$HNCH(CH_3)CH_2NHCH(CH_3)CH_2$ (цикл)	17—18	165	$0,9195_{25}^{25}$	1,4725	68
транс-2,5-Диметилпиперазин	$HNCH(CH_3)CH_2NHCH(CH_3)CH_2$ (цикл)	117—118	162			113
цис-2,6-Диметилпиперазин	$HNCH(CH_3)CH_2NHCH_2CH(CH_3)$ (цикл)	114	161			
транс, транс-бис-(*п*-Аминоциклогексил)метан	$H_2NC_6H_{10}CH_2C_6H_{10}NH_2$	64—65,5	130—131/0,8 мм рт. ст.			
цис,транс-бис-(*п*-Аминоциклогексил)метан	$H_2NC_6H_{10}CH_2C_6H_{10}NH_2$	35,7—36,9	127—128/1,2 мм рт. ст.	$0,9608^{25}$	1,5046	
цис,цис-бис-(*п*-Аминоциклогексил)метан	$H_2NC_6H_{10}CH_2C_6H_{10}NH_2$	60,5—61,9	141/2 мм рт. ст.			
1,3-Диаминоциклогексан [а]	$NH_2C_6H_{10}NH_2$		95—97/30 мм рт. ст.	$0,956^{15}$		
1,4-Диаминоциклогексан [а]	$NH_2C_6H_{10}NH_2$	72—73 [б]	90/22 мм рт. ст.			
Метилдиаминоциклогексан [в]	$NH_2(CH_3)C_6H_9NH_2$		75/3,1 мм рт. ст.			
м-Ксилилендиамин	$H_2NCH_2C_6H_4CH_2NH_2$	14 [г]	105/2 мм рт. ст.			
п-Ксилилендиамин	$H_2NCH_2C_6H_4CH_2NH_2$	35	153/22 мм рт. ст.			
Ксилилендиамин [д]	$H_2NCH_2C_6H_4CH_2NH_2$	12 [г]	247	1,051	1,5709	130

[а] Смесь *цис*- и *транс*-изомеров.
[б] *транс*-Изомер.
[в] Смесь 80% 1-метил-2,4-диаминоциклогексана и 20% 1-метил-2,6-диаминоциклогексана.
[г] Точка замерзания.
[д] Смесь 30% *п*-изомера и 70% *м*-изомера.

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛИФАТИЧЕСКИХ ДИАМИНОВ

Диамин	Растворимость [а]					Абсолютная вязкость при 20 °С, сП	Константы кислотности при 20 °С		Плотность паров (плотность воздуха принята за 1)	Дипольный момент при 25 °С, Д
	вода	этанол	эфир	бензол	хлороформ		pK_{a_1}	pK_{a_2}		
Этилендиамин	х р	х р	н р	н р	р	1,6	6,97	9,97	2,07	1,90
1,2-Пропилендиамин	х р	р	н р		х р	1,6	6,85	9,90	2,56	
1,3-Пропилендиамин	х р	х р	х р		р	1,9	8,58	10,65	2,56	8,94
1,4-Бутилендиамин	х р	р					9,30	10,84	3,04	1,93
1,5-Пентаметилендиамин	р	р	п р				9,74	11,05	3,52	1,91
1,6-Гексаметилендиамин	х р	р		р			9,83[б]	10,93[б]	4,01	1,91
N,N'-Диметилгексаметилендиамин	р	р								
1,7-Гептаметилендиамин	р	р								
4,4-Диметилгептаметилендиамин		р								
1,8-Октаметилендиамин	р	р	р	п р			10,10	10,99		1,99
1,10-Декаметилендиамин		р								
1,12-Додекаметилендиамин		р	р							
Пиперазин	х р	р	н р			0,666[в]	5,66[б]	10,03[б]		
2-Метилпиперазин	х р	р	н р	р	р		5,46[б]	9,90[б]		
цис-2,5-Диметилпиперазин	х р	х р	х р				5,23[б]	9,98[б]		
транс-2,5-Диметилпиперазин	х р	х р	п р	п р	х р		5,34[б]	9,84[б]		
цис-2,6-Диметилпиперазин	р	р	н р	п р	р		5,40[б]	9,86[б]		
транс, *транс-бис*-(*п*-аминоциклогексил)метан		р								
цис,*транс-бис*-(*п*-аминоциклогексил)метан		р								
цис,*цис-бис*-(*п*-амиеоциклогексил)метан		р								
1,3-Диаминоциклогексан [г]	р	р	р							
1,4-Диаминоциклогексан [г]	р	р								
Метилдиаминоциклогексан [д]	р	р								
м-Ксилилендиамин	р	р	р	р			8,49	9,64		
п-Ксилилендиамин	р	р	р	р			8,75	9,91		
Ксилилендиамин [е]	р	р	р	р		6,8				

[а] Принятые обозначения: х р — хорошо растворим, р — растворим, п р — плохо растворим, н р — нерастворим.

[б] При 25 °С.

[в] Вязкость выражена в сантистоксах при 138 °С.

[г] Смесь *цис*- и *транс*-изомеров.

[д] Смесь 80% 1-метил-2,4-диаминоциклогексана и 20% 1-метил-2,6-диаминоциклогексана.

[е] Смесь 30% *п*-изомера и 70% *м*-изомера.

Таблица 2.9

АЗЕОТРОПНЫЕ СМЕСИ НА ОСНОВЕ АЛИФАТИЧЕСКИХ ДИАМИНОВ

Компоненты	Количество амина, %	Т. кип., °C	d_{20}^{20}
Этилендиамин/бутанол	35,7	124,7	0,849
Этилендиамин/изобутанол	50	120,5	0,856
Этилендиамин/толуол	30	103	
Этилендиамин/метилцеллозольв	31	130/733	
Этилендиамин/вода	81,6	119,0	0,953
1,2-Пропилендиамин/бутанол	49	126,5	0,843
1,2-Пропилендиамин/изобутанол	65	123	0,855
1,2-Пропилендиамин/толуол	32	105	0,865
2-Метилпиперазин/вода	Неазеотропна		
2,5-Диметилпиперазин/амиловый спирт	Неазеотропна		
2,5-Диметилпиперазин/2-этоксиэтанол	Неазеотропна		
2,5-Диметилпиперазин/вода	Неазеотропна		

Таблица 2.10

ПОЛОСЫ ПОГЛОЩЕНИЯ АЛИФАТИЧЕСКИХ ПЕРВИЧНЫХ И ВТОРИЧНЫХ АМИНОВ В ИНФРАКРАСНЫХ И БЛИЖНИХ ИНФРАКРАСНЫХ СПЕКТРАХ [215, 217]

Поглощение	Частота, см⁻¹
Колебания C—N	1220—1020
Деформационные колебания N—H	
первичные амины	1650—1590
вторичные амины	1650—1550
Валентные колебания N—H (основные)	
первичные амины, 2 полосы	3500—3300
вторичные амины, 1 полоса	3500—3300
Комбинационные валентные и деформационные колебания N—H	
первичные амины	5000
Валентные колебания (первый обертон) N—H	
первичные и вторичные амины	6700

1—5 м. д. Положение и форма полос зависят от того, насколько реализуются водородные связи и быстрый обмен протонов с растворителем. Протоны N—H-групп большинства алифатических первичных аминов дают узкий синглет, связанный с быстрым протонным обменом [219, 220]. Напротив, протоны N—H-связей аминов (в кислых растворах) и амидов показывают расширение и расщепление сигнала до триплета [221].

Водороды алкильных групп, соседних с атомом азота, поглощают в области δ 2,2—2,8 м. д. В табл. 2.11 указаны некоторые наиболее характерные химические сдвиги.

Таблица 2.11

ХИМИЧЕСКИЕ СДВИГИ АТОМОВ ВОДОРОДА АЛКИЛЬНЫХ ГРУПП, СОСЕДНИХ С АЗОТОМ [220]

Характер атома азота	δ, м. д.		
	$CH_3N<$	$-CH_2N<$	$>CHN<$
Ациклический	2,15	2,5	2,87
Циклический вторичный		2,7	
Циклический третичный	2,20	2,3	

Таблица 2.12

ЯДЕРНЫЙ МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС АЛКИЛАМИНОВ [222]

Формула амина	Химический сдвиг [а], м. д.					
	а	б	в	г	д	е
(а) (в) (б) $CH_3CH_2CH_2CH_2NH_2$	0,92	1,10	2,70			
(а) (г) (б) $CH_3CH_2CHCH_3$, NH_2 (в)	0,9	1,05	1,25	2,78		
(а) CH_3, (а) CH_3CNH_2 (б), CH_3 (а)	1,15	1,23				
(а) (б) (в) (е) (д) $CH_3CH_2NCH_2CH_2OH$, H (г)	1,12	2,68	2,73	3,53	3,53	3,65
(б) CH_3, (б) CH_3C- (г) CH_2-C-CH_3 (а), NH_2 (в), (а) CH_3, CH_3 (а)	1,02	1,18	1,25	1,45		
Пиперидин: H (в), CH_3 (а), N–H (б)	1,05	1,34	2,57			
H (б), N; (а) H_3C- / $-CH_3$ (а); N, H (б) *цис-*	0,92	1,04				
(а) H, N; (г) H_2 / H_2 (г); (в) H_2 / H_2 (в); N, CH_3 (б)	2,12	2,27	2,37	2,88		
NH_2 (б); (в) $H-C-CH_3$ (а); C_6H_5 (г)	1,38	1,58	4,10	7,30		

[а] Химический сдвиг тетраметилсилана принят за нуль.

Поскольку данные по спектрам ПМР отдельных алифатических диаминов найти довольно сложно, то в табл. 2.12 приведены химические сдвиги ряда алкиламинов.

Для определения структуры алкиламинов применяется метод масс-спектроскопии. При расщеплении углерод-углеродной связи, соседней с атомом азота, в масс-спектрах наблюдался сильный пик. Получающийся осколок молекулы стабилизирован, что обусловлено электроотрицательными свойствами атома азота [223, 224].

$$R_1CH_2\ddot{N}(R_2)(R_3) \xrightarrow{-e} R_1\text{—}CH_2\text{—}\overset{+}{N}{\cdot}(R_2)(R_3) \longrightarrow R_1{\cdot} + CH_2{=}\overset{+}{N}(R_2)(R_3)$$

$$CH_2{=}\overset{+}{N}(R_2)(R_3) \longrightarrow CH_2{=}\overset{+}{N}(R_2)(H) + R_4$$

$R_1, R_2, R_3 = H$, *алкил*

$R_4 = R_3 - H$

Основным ионом, образующимся при расщеплении алифатических первичных аминов, является $CH_2{=}\overset{+}{N}H_2$ (*m/e* 30). Так, в масс-спектре этилендиамина пик *m/e* 30 наиболее интенсивный. Распространенность различных осколков зависит также от относительной стабильности ионов. Для 1,2-пропилендиамина относительная распространенность иона $CH(CH_3){=}\overset{+}{N}H_2$ (*m/e* 44) составляет 46%, а иона $CH_2{=}\overset{+}{N}H_2$ (*m/e* 30) — 15% [225].

VI. АНАЛИТИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ

О чистоте алифатических диаминов можно судить по удельному весу и температуре кипения. Удельный вес определяют при 20 °С с помощью ареометра, откалиброванного на кажущийся удельный вес при 20 °С. Можно также использовать калиброванный пикнометр (пикнометр для определения удельного веса очень вязких жидкостей должен иметь широкое отверстие). Определение температуры кипения должно проводиться с точным соблюдением методик ASTM для легколетучих растворителей и разбавителей. Перегонку проводят в колбе, снабженной холодильником и калиброванным термометром, количество образца составляет 100 мл. Некоторые промышленные диамины содержат воду, которая определяется по методу К. Фишера. Другими показателями, которые подлежат определению, являются цвет и запах. Цвет оценивают сравнением образца диамина с цветными стандартами, изготовленными из платины и кобальта, или по шкале цветных стандартов Гарднера.

Алифатические диамины анализируют титрованием стандартными растворами соляной или хлорной кислот. При титровании соляной кислотой в водной среде в качестве индикатора применяют метиловый краситель или смесь метилового красного и бромкрезолового зеленого, а при титровании в метаноле используется метиловый оранжевый и ксилол-цианоловый FF (смешанный индикатор). Использование в качестве титранта хлорной кислоты наиболее целесообразно при анализе высокомолекулярных водонерастворимых аминов. Титрование проводят в ледяной уксусной кислоте с кристаллическим фиолетовым в качестве индикатора. При работе с хлорной

кислотой необходимо учитывать ее огне- и взрывоопасность: 60—72%-ные водные растворы хлорной кислоты могут давать взрывчатые смеси с органическими соединениями. Кроме того, сильные дегидратирующие агенты могут приводить к образованию безводной кислоты, которая нестабильна при обычных температурах и взрывает при контакте с большинством органических веществ [226].

А. Титрование соляной кислотой в воде [227]

При титровании соляной кислотой в водных средах применяют смешанный индикатор, раствор которого готовят следующим образом: смешивают 1 ч. 0,1%-ного раствора метилового красного в метаноле с 5 ч. 0,1%-ного раствора бромкрезолового зеленого в метаноле. Растворы индикаторов необходимо обновлять раз в две недели, а смешанный раствор индикатора готовят каждый день заново. В колбу Эрленмейера объемом 250 мл со стеклянной пробкой заливают 50 мл воды, добавляют примерно 6—8 капель раствора смешанного индикатора (проводят два параллельных определения). Нейтрализуют раствор добавлением по каплям 0,1 н. соляной кислоты до исчезновения зеленого цвета. В каждую колбу добавляют 3—4 мэкв диамина и титруют раствор стандартной 0,1 н. соляной кислотой до исчезновения зеленой окраски. Содержание амина вычисляется по формуле

$$\frac{A \cdot \text{ЭВ}}{\text{Вес (г) образца} \cdot 10} = \text{Количество амина (вес. \%)},$$

где A — число миллилитров 1 н. соляной кислоты, пошедшей на титрование; ЭВ — эквивалентный вес амина.

Б. Титрование соляной кислотой в метаноле [227]

При титровании соляной кислотой в метаноле раствор индикатора получают растворением 0,15 г метилового оранжевого и 0,08 г ксилол-цианолового FF в 100 мл дистиллированной воды. В колбу Эрленмейера объемом 250 мл со стеклянной пробкой заливают 25—50 мл метанола и добавляют 3—5 капель раствора индикатора (проводят два параллельных определения). Нейтрализуют раствор добавлением по каплям 0,1 н. соляной кислоты в метаноле до янтарно-коричневого цвета. Вносят в колбу 3—4 мэкв амина и титруют раствор 0,1 н. соляной кислотой в метаноле до исходного янтарно-коричневого цвета. Количество амина в процентах (по весу) находят по формуле, которая была приведена выше.

В. Титрование хлорной кислотой в уксусной кислоте [227]

Готовят стандартный раствор хлорной кислоты в уксусной кислоте. Для этого в мерной колбе на 1000 мл растворяют 8 мл 70—72%-ной хлорной кислоты в ледяной уксусной кислоте и доводят ею раствор до метки. После выдерживания раствора хлорной кислоты в течение ночи его стандартизуют по фталату калия с использованием в качестве индикатора кристаллического фиолетового. В две колбы Эрленмейера емкостью 250 мл со стеклянной пробкой заливают по 50 мл ледяной уксусной кислоты и по 2—3 капли 0,1%-ного раствора кристаллического фиолетового в ледяной уксусной кислоте. Нейтрализуют раствор 0,1 н. раствором хлорной кисло-

ты в уксусной кислоте до образования зеленой окраски. В каждую колбу вносят 3—4 мэкв амина. После тщательного перемешивания раствор титруют стандартным 0,1 н. раствором хлорной кислоты до зеленого цвета нейтральной уксусной кислоты. Содержание амина вычисляют по формуле

$$\frac{A \cdot \text{ЭВ}}{\text{Вес (г) образца} \cdot 10} = \text{Количество амина (вес. \%)},$$

где A — число миллилитров 1 н. хлорной кислоты, пошедшей на титрование; ЭВ — эквивалентный вес амина.

VII. ОЦЕНКА ЧИСТОТЫ МОНОМЕРОВ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЕЙ

Высокотемпературная поликонденсация в расплаве, которая описана в разд. IX,А, представляет собой прекрасный способ оценки чистоты диаминов. Наиболее высокомолекулярные полимеры образуются с высоким выходом только при использовании очень чистых мономеров в эквимолярных количествах. Для поликонденсации в растворе и на границе раздела двух фаз можно применять мономеры со степенью чистоты от средней до высокой. Такие реакции хорошо идут при атмосферном давлении и низкой температуре. Эти способы поликонденсации также можно использовать для быстрой оценки чистоты диаминов [228].

А. Поликонденсация в расплаве

Высокомолекулярные полиамиды образуются поликонденсацией в расплаве алифатических диаминов и дикарбоновых кислот. Для соблюдения эквимолярного соотношения исходных веществ сначала получают соль диамина и дикарбоновой кислоты 1 : 1. При синтезе полиамидов таким способом логарифмическая вязкость, отражающая молекулярный вес полимеров, изменяется от 0,5 до 2,0. Ниже в качестве типичного примера приводится подробная методика получения полигексаметиленадипамида [243].

1. СОЛЬ 1,6-ГЕКСАМЕТИЛЕНДИАМИНА И АДИПИНОВОЙ КИСЛОТЫ

К раствору 14,60 г (0,1 моля) адипиновой кислоты в 110 мл абсолютного этанола, охлажденному до комнатной температуры, добавляют раствор 11,83 (0,12 моля) 1,6-гексаметилендиамина в 20 мл абсолютного этанола. Реакционную смесь выдерживают в течение ночи, после чего выпавшую кристаллическую соль отфильтровывают. После промывки холодным абсолютным этанолом и сушки на воздухе получают 25,5 г (97%) соли с т. пл. 196—197 °С. Величина pH 1%-ного водного раствора соли равна 7,6.

2. ПОЛИГЕКСАМЕТИЛЕНАДИПАМИД

В пластмассовую пробирку, имеющую сужение в верхней части горловины и выдерживающую высокое внутреннее давление, загружают 20 г соли гексаметилендиамина и адипиновой кислоты. Соединяют пробирку с трехходовым краном и удаляют из нее воздух попеременным откачиванием вакуум-насосом до остаточного давления 0,5 мм рт. ст. и заполнением азотом, причем эту операцию повторяют три-четыре раза. Нагревая узкую часть пробирки на горелке, запаивают пробирку и помещают ее в стальной кожух для нагревания в течение 1,5—2,0 ч на песчаной бане при 215 °С. После охлаждения до комнатной температуры пробирку аккуратно вскрывают. Затем припаивают к ней новое горло с боковым отводом. Закрепляют

пробирку в вертикальном положении, а к боковому отводу последовательно присоединяют ловушку и трехходовой кран, соединенный с вакуум-насосом и линией подачи азота. Через верхнее отверстие в пробирку с помощью короткого куска резинового шланга вставляют капилляр, доходящий до дна. Капилляр подсоединяют к имеющему редуктор баллону с азотом. Воздух в пробирке заменяют азотом, попеременно вакуумируя ее и снова подавая азот. Нагревают пробирку при 270 °С в бане со смесью дифенилметана и *о*-оксидифенила в соотношении 60 : 40. В течение 30—60 мин нагревание ведут при атмосферном давлении, а затем постепенно создают в пробирке вакуум. После выдерживания в течение 1 ч при остаточном давлении 0,2—1,5 мм рт. ст. реакцию заканчивают. Об окончании реакции судят по скорости подъема пузырьков газа, отражающей достижение максимальной вязкости расплава. После того как капилляр извлекают из реакционной пробирки, ее охлаждают в токе азота, который подают через боковое отверстие. Твердый полимер извлекают разбиванием пластмассовой пробирки. Выход полиамида составляет 14 г (80%). Температура плавления его 265 °С. Логарифмическая вязкость 0,5%-ного раствора в *м*-крезоле составляет 1,0—1,4.

Б. Межфазная поликонденсация

1. ПОЛИТЕРЕФТАЛАМИДЫ

Алифатические диамины легко реагируют с хлорангидридом терефталевой кислоты в условиях межфазной поликонденсации с образованием политерефталамидов [229]. Наиболее распространенные полиамиды приведены в табл. 2.13, в которой указаны также выход полимеров и их температура

Таблица 2.13

ПОЛИТЕРЕФТАЛАМИДЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕЖФАЗНОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЕЙ

Исходный диамин	Выход полимера, %	Т. пл. [а], °С	$\eta^{б}_{лог}$	Литература
Этилендиамин	75	455	1,00	229
1,2-Пропилендиамин	89	—	1,70	229
1,3-Пропилендиамин	83	399	1,70	229
1,4-Бутилендиамин	80	436	1,20	229
1,5-Пентаметилендиамин	88	353	2,00	229
1,6-Гексаметилендиамин	85	371	0,9	229
N, N′-Диметил-1,6-гексаметилендиамин	18 [в]	—	0,3	229
бис-(*п*-Аминоциклогексил)метан	100	—	0,99 [г]	230
1,3-Диамино-2-метилциклогексан	—	350	0,78 [г]	231
п-Ксилилендиамин	—	360	0,53 [д]	232

[а] Температура плавления полимера определяется методом градиентного стержня по появлению первого следа расплава полимера.

[б] Логарифмическая вязкость раствора 0,5 г полимера в 100 мл концентрированной серной кислоты при 30 °С.

[в] Выход нерастворимого в воде полимера.

[г] Логарифмическая вязкость раствора *м*-крезоле.

[д] Приведенная вязкость раствора 0,5 г полимера в концентрированной серной кислоте при 20 °С.

плавления. О молекулярном весе полимеров можно судить по имеющимся в этой таблице значениям логарифмических вязкостей полиамидов: эта последняя характеристика является лучшим критерием чистоты использующихся в поликонденсации диаминов.

Коммерческий хлорангидрид очищают кипячением его в гексане, содержащем тионилхлорид, в течение 15 ч, причем на 200 г хлорангидрида берут 1 л гексана и 100 г тионилхлорида. После отгонки основного количества гексана и хлористого тионила хлорангидрид терефталевой кислоты при охлаждении кристаллизуется. Выпавший хлорангидрид отфильтровывают, промывают сухим петролейным эфиром и выдерживают в вакуум-эксикаторе над фосфорным ангидридом.

Для получения полиамидов на основе различных алифатических диаминов, начиная от этилендиамина и кончая гексаметилендиамином, применима следующая стандартная методика. В стакан из нержавеющей стали объемом 8 л загружают раствор 0,063 моля диамина и 0,126 моля гидроокиси калия в 4,5 л дистиллированной воды. К этому раствору, перемешиваемому с высокой скоростью, быстро добавляют раствор 0,063 моля хлорангидрида терефталевой кислоты в 1 л метиленхлорида. Поликонденсация идет в течение 10 мин при комнатной температуре. Выделенный твердый полимер затем кипятят в воде для удаления захваченного метиленхлорида. Сушат полиамид в вакууме (20 мм рт. ст.) при 80 °С. Выход полиамида составляет 8—12 г.

Политерефталамид N,N'-диметил-1,6-гексаметилендиамина получают несколько иным способом. В смесителе быстро перемешивают раствор 0,05 моля N,N'-диметилгексаметилендиамина и 10,6 г карбоната натрия в 250 мл воды. К нему быстро добавляют раствор 10,1 г (0,05 моля) хлорангидрида терефталевой кислоты в 80 мл хлороформа и перемешивают реакционную смесь в течение 10 мин. Полимер выделяют испарением хлороформа при нагревании. Для удаления солей и непрореагировавших веществ смесь затем в течение 24 ч подвергают диализу против дистиллированной воды. Отфильтровывают полимер и сушат. Выход водонерастворимого полимера составляет 18%.

Поскольку *бис*-(*п*-аминоциклогексил)метан нерастворим в воде, то политерефталамид на его основе получают следующим образом. Готовят суспензию 10,5 г *бис*-(*п*-аминоциклогексил)метана в 250 мл воды, 100 мл хлороформа, 2,0 г лаурилсульфата натрия и 10,6 г (0,1 моля) карбоната натрия в смесителе при комнатной температуре. В течение 30 с к такой дисперсии добавляют раствор 10,15 г (0,05 моля) хлорангидрида терефталевой кислоты в 100 мл хлороформа. После пятиминутного перемешивания к реакционной смеси при умеренном перемешивании добавляют равный объем гексана. Полимер выделяют и сушат, выход его составляет 17 г (100%).

2. ПОЛИАДИПАМИДЫ

При поликонденсации диаминов и хлорангидрида адипиновой кислоты получаются полиадипамиды. Ниже в качестве примера приведена методика получения полиамида адипиновой кислоты и 1,6-гексаметилендиамина [230]. В смеситель, охлаждаемый льдом, помещают смесь 3,93 г (0,070 моля) гидроокиси калия, 3,95 г (0,034 моля) гексаметилендиамина и 200 мл воды. Затем при перемешивании к ней за 5 мин добавляют раствор 6,22 г (0,034 моля) хлорангидрида адипиновой кислоты в 200 мл ксилола. Скорость перемешивания постепенно повышают в процессе добавления до тех пор, пока оно не станет очень эффективным. Образовавшийся полиамид отфильтровывают, промывают водой и высушивают. Выход его составляет 5,6 г (73%), логарифмическая вязкость раствора в *м*-крезоле 1,16. В аналогичных условиях получают полиадипамиды 1,7-гептаметилендиамина, 1,8-октаметилендиамина и 1,10-декаметилендиамина [233]. Диамин растворяют в воде, а хлорангидрид адипиновой кислоты — в четыреххлористом углероде. В качестве акцептора выделяющегося при поликонденсации хлористого водорода применяется гидроокись натрия, которую заранее растворяют в водной фазе.

После выделения полиамида фильтрацией его промывают 50%-ным водным этанолом, ацетоном и сушат при 60 °С в вакуум-шкафу. Логарифмическая вязкость растворов полиамидов (0,5 г полимера в 100 мл *м*-крезола) при 30 °С колеблется в пределах 1—2.

3. ПОЛИАМИД 4,4-ДИМЕТИЛ-1,7-ГЕПТАМЕТИЛЕНДИАМИНА И 4,4'-ДИКАРБОКСИДИФЕНИЛСУЛЬФОНА

Стивенс [234] получил ряд полиамидов на основе 4,4'-дифенилсульфондикарбоновой кислоты и алифатических диаминов. Типичным примером синтеза является поликонденсация 4,4-диметил-1,7-гептаметилендиамина и хлорангидрида 4,4'-дифенилсульфондикарбоновой кислоты. Хлорангидрид, который получают взаимодействием 4,4'-дифенилсульфондикарбоновой кислоты с хлорокисью фосфора, перед реакцией дважды перекристаллизовывают из трихлорэтилена и затем перегоняют на колонке Видмера длиной 400 мм [234]. (4,4'-Дифенилсульфондикарбоновую кислоту получают окислением 4,4'-дитолилсульфона.)

Раствор 4,29 (0,0125 моля) хлорангидрида 4,4'-дифенилсульфондикарбоновой кислоты в 50 мл метиленхлорида добавляют к сильно перемешиваемой смеси 2,04 г (0,0129 моля) 4,4-диметил-1,7-гептаметилендиамина, 2,65 г (0,25 моля) карбоната натрия и 200 мл дистиллированной воды. Полученную смесь перемешивают еще в течение 5 мин, выливают в 1 л дистиллированной воды и для удаления метиленхлорида и солей кипятят 1 ч. Выделяют полиамид фильтрацией, промывают его последовательно водой и метанолом и сушат в вакуум-шкафу при 60 °С. Выход полиамида — 100%; $\eta_{лог}$ 1,07 [при 30 °С для раствора 0,5 г полимера в 100 мл смеси (40 : 60 по весу) *симм*-тетрахлорэтана и фенола].

4. ПОЛИУРЕТАН НА ОСНОВЕ ЭТИЛЕНБИСХЛОРФОРМИАТА

Межфазной поликонденсацией диамина и бисхлорформиата получают полиуретан. Для получения высокомолекулярного полимера применяется эмульгатор дюпонол МЕ (лаурилсульфат натрия, торговая марка фирмы Du Pont) [235]. Этиленбисхлорформиат очищают перед использованием перегонкой, собирая фракцию с т. кип. 72 °С/22 мм рт. ст. В 150 мл воды растворяют 0,05 моля диамина, 10,6 г (0,1 моля) карбоната натрия и 1,5 г дюпонола МЕ. Раствор охлаждают до 5 °С и заливают в смеситель. К нему быстро при перемешивании добавляют раствор 9,35 г (0,05 моля) этиленбисхлорформиата в 125 мл бензола, охлажденного до 10 °С. Реакцию проводят при перемешивании в течение 5 мин, после чего полимер отфильтровывают, промывают и сушат. В табл. 2.14 представлены полиуретаны, которые получены таким способом.

Таблица 2.14

ПОЛИУРЕТАНЫ НА ОСНОВЕ ЭТИЛЕНБИСХЛОРФОРМИАТА, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕЖФАЗНОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЕЙ

Исходный диамин	Выход полимера, %	Т. пл. [а], °С	$\eta^{б}_{лог}$
1,6-Гексаметилендиамин	72	180	1,19
1,4-Диаминоциклогексан	85	250	0,50
1,3-Диаминоциклогексан	55	200	0,62

[а] Метод определения температуры плавлении полимеров см. в табл. 2.13.

[б] Логарифмическая вязкость раствора 0,5 г полимера в 100 мл *м*-крезола при 30 °С.

5. ПОЛИУРЕТАНОМОЧЕВИНЫ НА ОСНОВЕ ω-ИЗОЦИАНАТОАЛКИЛХЛОРФОРМИАТА

Полиуретаномочевины получают межфазной поликонденсацией ω-изоцианатоалкилхлорформиатов и алифатических диаминов [236]. Исходные ω-изоцианатоалкилформиаты синтезируют фосгенированием соответствующих ω-аминоспиртов [232]. Так, например, раствор 12 г (0,117 моля) 5-аминопентанола в 200 мл диоксана добавляют в течение 30 мин к раствору 130 г (1,3 моля) фосгена в 400 мл диоксана, охлаждаемому в бане с ледяной водой. Реакционную смесь выдерживают в течение ночи при комнатной температуре, а затем непрореагировавший фосген и растворитель отгоняют под вакуумом. В результате перегонки оставшегося продукта получают 18 г вещества, кипящего в интервале температур 80—120 °С/5—25 мм рт. ст. При вторичной разгонке этого вещества выделяют 6,5 г (38%) 5-хлорпентилизоцианата с т. кип. 65—66 °С/3 мм рт. ст. и 8,0 г (36%) нужного 5-изоцианатопентилхлорформиата с т. кип. 108—109 °С/3 мм рт. ст.

В качестве типичного примера ниже описывается синтез полиуретаномочевины на основе 5-изоцианатопентилхлорформиата и 1,6-гексаметилендиамина. К раствору 1,1 г (0,01 моля) карбоната натрия, 1,21 г (0,0104 моля) гексаметилендиамина и 10 мг лаурилсульфата натрия в 70 мл воды, охлажденному до 2 °С, при эффективном перемешивании быстро приливают раствор 2,03 г (0,0106 моля) 5-изоцианатопентилхлорформиата в 25 мл толуола. Дополнительными 5 мл толуола смывают хлорформиат со стенок реакционного сосуда. Реакционную смесь перемешивают в течение 10 мин, а затем фильтруют. Твердый полимер тщательно промывают водой, метанолом и сушат. Выход полимера составляет 2,5 г (89%), логарифмическая вязкость 1,39 (раствор 0,5 г полимера в 100 мл *м*-крезола при 30 °С). В табл. 2.15 приведены некоторые полиуретаномочевины, полученные из алифатических диаминов.

Таблица 2.15

ПОЛИУРЕТАНОМОЧЕВИНЫ НА ОСНОВЕ ω-ИЗОЦИАНАТОПЕНТИЛХЛОРФОРМИАТА, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕЖФАЗНОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЕЙ [236]

Исходный диамин	Выход полимера, %	Т. пл. [а], °С	$\eta^{б}_{лог}$
Этилендиамин	46	195	0,86
1,4-Бутилендиамин	75	197	0,59
1,6-Гексаметилендиамин	89	189	1,39
м-Ксилилендиамин	45	147	0,95

[а] Метод определения температуры плавления полимера см. в табл. 2.13.

[б] Логарифмическая вязкость раствора 0,5 г полимера в 100 мл *м*-крезола при 30 °С.

В. Поликонденсация в растворе

Низкотемпературная поликонденсация в растворе представляет собой прекрасный способ оценки чистоты мономеров. Чувствительность этого способа к примесям выше, чем межфазная поликонденсация. Поэтому перед поликонденсацией в растворе необходимо очищать все реагенты и растворители.

1. ПОЛИТЕРЕФТАЛАМИДЫ

Типичными диаминами, которые можно использовать для получения политерефталамидов поликонденсацией в растворе, являются пиперазин и его С-алкилзамещенные [231]. Ниже на примере использования в качестве исходного диамина *транс*-2,5-диметилпиперазина описаны две разновидности этого способа получения политерефталамидов [237].

а. Метод 1. Получение в бензоле с применением триэтиламина как акцептора хлористого водорода

В смеситель объемом примерно 1 л помещают раствор 2,28 г (0,02 моля) *транс*-2,5-диметилпиперазина и 5,6 мл чистого триэтиламина в 100 мл бензола. Закрывают смеситель алюминиевой фольгой, а на нее ставят пластмассовый колпачок. В отверстие в колпачке и фольге диаметром 20 мм вставляют воронку. При постепенном увеличении скорости перемешивания в смеситель через воронку быстро вносят раствор 4,06 г хлорангидрида терефталевой кислоты в 90 мл бензола.

Следы хлорангидрида немедленно смывают со стенок воронки 10 мл бензола. После добавления всего количества хлорангидрида выпадает осадок полимера; реакционную смесь перемешивают с умеренной скоростью в течение 5 мин. Затем ее разбавляют равным объемом гексана. Отфильтровывают реакционную смесь на пористом стеклянном фильтре и промывают полимер сначала водой, а затем ацетоном, после чего его сушат при 100 °С. Выход полиамида 90%; логарифмическая вязкость раствора в *м*-крезоле 1,21.

б. Метод 2. Получение в хлороформе с применением гидроокиси кальция как акцептора кислоты

К раствору 2,28 г (0,02 моля) *транс*-2,5-диметилпиперазина в 100 мл хлороформа, помещенному в смеситель, добавляют 5,92 г (0,08 моля) порошкообразного гидрата окиси кальция. Затем к полученной смеси в течение 5 мин приливают раствор 4,06 г (0,02 моля) хлорангидрида терефталевой кислоты в 100 мл хлороформа. После десятиминутного перемешивания реакционную смесь выдерживают еще 15 мин, затем разбавляют ацетоном. Полимер отфильтровывают, промывают последовательно 2%-ной соляной кислотой, водой и ацетоном. Выход полиамида достигает 95%, логарифмическая вязкость раствора в *м*-крезоле 3,14.

В табл. 2.16 приведены результаты синтеза различных политерефталамидов пиперазина и его С-производных [237].

Таблица 2.16

ПОЛИТЕРЕФТАЛАМИДЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЕЙ В РАСТВОРЕ

Исходный диамин	Растворитель	Метод	Выход, %	Т. пл.[а], °С	$\eta^{б}_{лог}$
Пиперазин	Хлороформ	1	85	>400	1,35
2-Метилпиперазин	1,1,2-Трихлорэтан	1	85	>375	1,92
цис-2,5-Диметилпиперазин	Хлороформ	2	98	335	0,86
транс-2,5-Диметилпиперазин	*цис*-1,2-Дихлорэтилен	1	91	>400	2,20
цис-2,5-Диметилпиперазин	Метиленхлорид	2	98	>400	1,09

[а] Метод определения температуры плавления полимера см. в табл. 2.13.
[б] Логарифмическая вязкость раствора 0,5 г полимера в 100 мл *м*-крезола при 30 °С.

2. ПОЛИМОЧЕВИНЫ НА ОСНОВЕ ГЕКСАМЕТИЛЕНДИИЗОЦИАНАТА

При взаимодействии алифатических диаминов с диизоцианатами образуются полимочевины. В работе [238] описаны условия синтеза полимочевин гексаметилендиизоцианата низкотемпературной поликонденсацией в растворе. В колбу емкостью 1 л, снабженную мешалкой, трубкой для ввода инертного газа, обратным холодильником и капельной воронкой, помещают раствор 3 вес.% амина в 97 вес.% ацетона. Навеску амина берут в атмосфере сухого азота. Колбу помещают в термостат. При перемешивании к раствору диамина в течение 30 мин добавляют раствор 8 вес.% гексаметилендиизоцианата в ацетоне, после чего смесь перемешивают еще в течение 30 мин. Образовавшуюся полимочевину отфильтровывают и трижды промывают эфиром порциями по 200 мл. Полимер сушат в течение 3 ч при 25 °С в атмосфере азота, а затем 24 ч в вакуум-шкафу при 70 °С.

Характеристическую вязкость определяют экстраполяцией вязкостей растворов полимера, содержащих 0,1, 0,2 и 0,3 г на 100 мл фенола, к нулевой концентрации. В табл. 2.17 приведены данные для полимочевин на основе различных диаминов.

Таблица 2.17

ПОЛИМОЧЕВИНЫ НА ОСНОВЕ ГЕКСАМЕТИЛЕНДИИЗОЦИАНАТА, ПОЛУЧЕННЫЕ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЕЙ В РАСТВОРЕ [238]

Исходный диамин	Температура реакции, °С	Т. пл., °С	[η] [a]
Этилендиамин	—50	293	0,40
1,3-Пропилендиамин	—65	266	0,40
1,4-Бутилендиамин	—55	283	0,61
1,5-Пентаметилендиамин	—35	251	0,39
1,6-Гексаметилендиамин	—45	274	0,48
1,7-Гептаметилендиамин	—25	254	0,44
1,8-Октаметилендиамин	—25	253	0,39
1,12-Додекаметилендиамин	0	238	0,46

[a] Характеристическая вязкость раствора в феноле при 25 °С.

VIII. ТОКСИЧНОСТЬ, ХРАНЕНИЕ И УСЛОВИЯ РАБОТЫ

Алифатические диамины отличаются весьма высокой токсичностью. Подробные сведения о токсичности отдельных диаминов можно найти в различных справочниках [239—242]. В табл. 2.18 представлены данные по токсичности некоторых диаминов. Наиболее часто алифатические диамины оказывают сильное местное раздражающее действие. В жидком виде, а также в растворах и в виде паров эти вещества оказывают раздражающее действие на легкие и слизистые оболочки; вызывают ожоги кожи и глаз, а также аллергию по отношению к некоторым диаминам. При работе с такими веществами необходимо соблюдать обычные правила техники безопасности. Лучше всего алифатические диамины хранить в инертной атмосфере, например в азоте. Таким путем удается избежать изменения окраски диаминов; кроме того, в этих условиях исключается взаимодействие диаминов с атмосферной влагой и углекислым газом. Следует также избегать контакта диаминов с медью и ее сплавами. В том случае, когда железо оказывает вредное воздействие при реакции с диаминами, их необходимо хранить

Таблица 2.18

ТОКСИЧНОСТЬ АЛИФАТИЧЕСКИХ ДИАМИНОВ

Диамин	LD_{50}, г/кг				Смертность крыс при вдыхании концентрированных паров (через 8 ч)	Первичное раздражающее действие на кожу кроликов	Поражение глаз у кроликов
	для крыс (при приеме внутрь)	для мышей (при подкожном введении)	для кроликов (при нанесении на кожу)	для мышей (при внутрибрюшинном введении)			
Этилендиамин	1,16	0,42	0,73 [а]		0/6	Сильное	Сильное
1,2-Пропилендиамин	2,23		0,50 [а]		1/6	Сильное	Сильное
1,3-Пропилендиамин	0,35 [а]		0,20 [а]		0/6	Сильное	Сильное
1,8-Октаметилендиамин·2HCl				0,0035			
1,10-Декаметилендиамин·2HCl				0,12—0,17			
Пиперазин		1,10					
Пиперазинцитрат	11 [б]						
2,5-Диметилпиперазин	3,16						
Ксилилендиамины (смесь 30% *м*-изомера и 70% *п*-изомера)	1,75 [б]						

[а] Доза в миллилитрах на килограмм.
[б] Вместо крыс испытания проводили на мышах.

и перевозить в контейнерах из алюминия или нержавеющей стали. Ниже несколько более подробно обсуждаются токсичность, условия хранения и работы с наиболее практически важными диаминами.

А. Этилендиамин

Этилендиамин отличается довольно высокой токсичностью. Необходимо принимать меры предосторожности, исключающие возможность его попадания на кожу и глаза, поскольку он вызывает сильные ожоги. Как показывает практика работы с этим веществом, оно обладает аллергизирующим действием. Чаще и быстрее других тканей сенсибилизируется кожа. Обычно при длительных воздействиях паров этилендиамина происходит сенсибилизация дыхательных путей, проявляющаяся астматическими приступами. (Известны случаи, когда такой эффект вызывало одно, но продолжительное воздействие.) При этом, проявившись однажды, такая повышенная чувствительность не проходит в течение многих лет. Поэтому необходимо получившего отравление перевести на такой участок работы, где бы исключался контакт его с этилендиамином или его парами. Высокий процент работающих в производстве смесей этилендиаминов страдает дерматитом. При вдыхании паров этилендиаминов в течение 5—10 с при дозе 200 $млн^{-1}$ появляется зуд лица и слабое раздражение слизистой полости носа, а при концентрации его паров 400 $млн^{-1}$ — сильное раздражение слизистой полости носа. Предельно допустимая концентрация этилендиамина составляет 10 $млн^{-1}$.

Иногда этилендиамин перевозят и хранят в сосудах из обычной углеродистой стали, но, чтобы избежать ухудшения его качества, лучше использовать нержавеющую сталь или алюминий. Не следует использовать емкостей из оцинкованной жести, а также меди и ее сплавов. Этилендиамин транспортируют в барабанах, покрытых оловом, а хранят обычно в контей-

13—01030

нерах из нержавеющей стали или алюминия. Под влиянием железа, содержащегося в углеродистой стали, окраска диамина меняется. Этилендиамин имеет весьма высокую температуру замерзания, поэтому снаружи хранилища и трубы, в которых он содержится или передается, должны быть хорошо изолированы и обогреваемы. Для перекачивания этилендиамина можно использовать центробежный насос. В качестве прокладочного материала и набивки применяют асбест.

Б. 1,2-Пропилендиамин

По токсичности 1,2-пропилендиамин при однократном вдыхании не опаснее 10%-ного раствора уксусной кислоты. Несколько более неприятным является вдыхание концентрированных паров его при комнатной температуре. При попадании 1,2-пропилендиамина на кожу и глаза возможны сильные ожоги. Повреждение глаз вызывает также 5%-ный раствор диамина. Поэтому при работе с ним глаза необходимо защищать. При попадании 1,2-пропилендиамина в глаза их нужно немедленно в течение 15 мин промывать водой и обратиться к врачу. 1,2-Пропилендиамин оказывает аллергическое действие на кожный покров и дыхательные пути. При попадании на кожу он вызывает сильный дерматит, у людей с повышенной чувствительностью вдыхание паров этого диамина может вызывать приступы бронхиальной астмы.

При работе с 1,2-пропилендиамином и хранении его нужно использовать оборудование из нержавеющей стали или алюминия. При хранении его в контейнерах из углеродистой стали он быстро меняет цвет и в некоторой степени корродирует сталь. Аналогичны последствия при использовании емкостей из никеля, оцинкованной или белой жести, меди и ее сплавов. Благодаря низкой точке замерзания и низкой вязкости этого диамина нет необходимости хранить его в обогреваемых хранилищах.

В. 1,3-Пропилендиамин

Более высокой токсичностью при вдыхании паров или при попадании на кожу, чем вышерассмотренные диамины, обладает 1,3-пропилендиамин. Он легко проникает через кожу и может вызывать сильные ожоги глаз и кожи при прямом контакте. При попадании капель его на одежду или обувь их немедленно нужно снять, а пораженные участки тела тщательно промыть. Условия хранения 1,3-пропилендиамина такие же, как и этилендиамина.

Г. Высшие алифатические диамины

Подобно своим низкомолекулярным гомологам, высшие алифатические диамины (от 1,4-бутилендиамина до 1,12-додекаметилендиамина) являются сильными основаниями и раздражающе действуют на кожу и глаза. Эти вещества можно считать умеренно токсичными: они обладают местным раздражающим и аллергизирующим действием. Что касается общей токсичности, то такие короткоцепочечные алифатические диамины, как 1,4-бутилендиамин и 1,5-пентаметилендиамин, вызывают у животных понижение артериального давления. Диамины с более длинными цепями обладают симпатомиметическим действием, подобным действию адреналина. Оно проявляется в повышении артериального давления, сокращении гладких мышц, слюноотделении и расширении зрачков.

При внутривенном введении алифатические диамины вызывают у человека освобождение гистамина. Эти вещества, подобно самому гистамину, вызывают понижение артериального давления, головную боль, зуд, покраснение кожи и отек лица. В ряду алифатических диаминов гистаминоподобная активность повышается с увеличением молекулярного веса диамина. Так, 1,4-бутилендиамин характеризуется только слабой активностью. Повышение активности особенно сильно заметно при переходе от 1,6-гексаметилендиамина к более высокомолекулярным диаминам и достигает максимума у 1,10-декаметилендиамина.

1,6-Гексаметилендиамин сходен с этилендиамином тем, что легко всасывается через неповрежденную кожу и обладает сенсибилизирующим действием. В этом отношении диамины похожи на соответствующие моноамины. Повреждения почечных канальцев у крыс, возникающие при внутрибрюшинном введении 1,2-пропилендиамина и 1,3-пропилендиамина, не наблюдались при действии 1,4-бутилендиамина, 1,5-пентаметилендиамина, 1,6-гексаметилендиамина и 1,10-декаметилендиамина.

Установлено, что повторные дозы 1,6-гексаметилендиамина вызывают у морских свинок анемию, потерю веса, а также дегенеративные изменения почек и печени. У людей, работавших с этим диамином, наблюдался конъюнктивит и раздражение верхних дыхательных путей. Согласно данным одного обследования, острый гепатит с последующим дерматитом, наблюдавшийся у рабочих в возрасте старше 20 лет, был обусловлен действием 1,6-гексаметилендиамина.

Д. Пиперазин

Пиперазин характеризуется низкой токсичностью паров при их вдыхании. Однако прием внутрь больших доз пиперазина может вызывать тяжелое отравление. У лиц, получавших с терапевтической целью различные соли пиперазина в дозе 30—75 мг/кг веса в день, отмечались побочные реакции. К ним относятся крапивница, головные боли, тошнота, рвота, понос, сонливость, тремор, нарушение координации движений и мышечная слабость. Правда, все эти симптомы носят преходящий характер и сразу же исчезают после отмены препарата. Описаны случаи дерматита при действии пиперазина на кожу. Его 5%-ный раствор вызывает сильное поражение глаз у кроликов. Поэтому при работе с пиперазином необходимо пользоваться защитными очками и одеждой. Безводный чешуйчатый пиперазин упаковывают в полиэтиленовые мешки, которые помещают в барабаны из фибрового картона. Этот диамин гигроскопичен, поэтому хранить его нужно в сухом прохладном помещении.

IX. СИНТЕЗ ПОЛИМЕРОВ И ОБЛАСТИ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ

Поликонденсационные полимеры получают поликонденсацией в расплаве при высоких температурах, а также низкотемпературной поликонденсацией в растворе и на границе раздела двух фаз. Прекрасным пособием по препаративным способам синтеза конденсационных полимеров является книга Сёренсона и Кемпбела «Препаративные методы химии полимеров» [243]. В этом разделе будет обращено особое внимание на синтез и области применения наиболее важных в практическом отношении полимеров на основе алифатических диаминов.

А. Полиамиды

Поликонденсация в расплаве является промышленным методом получения полиамидов. Процесс проводят нагреванием стехиометрических количеств диамина и дикарбоновой кислоты выше температуры плавления обра-

зующегося полиамида. При этом для обеспечения эквимолярного соотношения исходных веществ вначале получают соль диамина и дикарбоновой кислоты, в которой указанные вещества находятся в соотношении 1 : 1

$$H_2NRNH_2 + HOOCR'COOH \longrightarrow [H_3\overset{+}{N}R\overset{+}{N}H_3\overset{-}{O}OCR'CO\overset{-}{O}] \xrightarrow{H_2O}$$

$$\longrightarrow -\left[-NHRNH\overset{O}{\overset{\|}{C}}R'\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\right]_n-.$$

Как правило, температура поликонденсации выше 200 °С. Первую стадию проводят под давлением в автоклаве. Затем давление снижают и проводят вторую стадию в вакууме, способствующем удалению выделяющейся при поликонденсации воды. Молекулярный вес регулируют изменением продолжительности реакции. Для стабилизации молекулярного веса полимера в реакционную смесь можно вводить монофункциональные вещества, например уксусную кислоту. В качестве катализаторов применяют окислы и карбонаты щелочных металлов, а также галогениды поливалентных металлов и кислоты. Полученные таким способом полиамиды пригодны для изготовления пленок и волокон формованием из раствора или расплава.

Как модификацию этого метода можно рассматривать получение полиамидов прямым нагреванием эквимолярных количеств диамина и диэфира дикарбоновой кислоты без предварительного образования соли. При этом побочным продуктом реакции является спирт

$$H_2NRNH_2 + R''OOCR'COOR'' \xrightarrow{-R''OH} -\left[-NHRNH\overset{O}{\overset{\|}{C}}R'\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\right]_n-.$$

Другим способом синтеза полиамидов является межфазная поликонденсация. Полимер получают на границе двух растворов реакцией хлорангидрида дикарбоновой кислоты в растворе не смешивающегося с водой органического растворителя с раствором диамина в воде. Для удаления выделяющегося при поликонденсации низкомолекулярного продукта, хлористого водорода, процесс ведут в присутствии акцептора кислоты, в качестве которого наиболее часто применяются гидроокиси и карбонаты щелочных металлов. В отличие от поликонденсации в расплаве межфазную поликонденсацию проводят в открытой аппаратуре при температурах ниже 40 °С. Реакция идет очень быстро и заканчивается обычно за несколько минут. Молекулярный вес образующегося полиамида во всяком случае не ниже молекулярного веса полимера, синтезированного поликонденсацией в расплаве. В разд. VII приведено несколько примеров получения полиамидов таким методом.

$$H_2NRNH_2 + Cl\overset{O}{\overset{\|}{C}}R'\overset{O}{\overset{\|}{C}}Cl \xrightarrow{-HCl} -\left[-NHRNH\overset{O}{\overset{\|}{C}}R'\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\right]_n-$$

Промышленному внедрению межфазной поликонденсации препятствуют такие ее недостатки, как образование больших количеств солей хлористого водорода и акцептора, наличие растворителя и высокая цена хлорангидридов дикарбоновых кислот.

По-видимому, полиамиды — наиболее широко известный класс поликонденсационных полимеров. В последние годы наблюдается стремительный рост их потребления в волокнах, пластмассах, покрытиях и клеях. Термином «найлон», первоначально введенным фирмой Du Pont для обозначения вполне определенного типа полиамидов, теперь называют все синтетические полиамиды с волокнообразующими свойствами и относят к ним полимеры, получающиеся поликонденсацией диаминов и дикарбоновых кислот (най-

лон-6,6 и -6,10), гомополиконденсацией ω-аминокарбоновых кислот (найлон-7, -9, -11), и полиамиды, образующиеся в результате полимеризации лактамов (найлон-3, -4, -5, -6, -8, -12) [104]. В книге Флойда [244] дается подробный анализ промышленного применения полиамидов.

При оценке полезности полиамидов важное значение имеют такие физические свойства их, как температура плавления, стабильность, растворимость. В табл. 2.19 указаны температуры плавления ряда полиамидов.

Таблица 2.19

ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ ПОЛИАМИДОВ [244]

Диамин	Дикарбоновая кислота	Т. пл., °С	Диамин	Дикарбоновая кислота	Т. пл., °С
Этилен	Себациновая	254	1,5-Пентаметилен	Себациновая	186
1,4-Бутилен	Адипиновая	278	1,6-Гексаметилен	Адипиновая	265
1,4-Бутилен	Пробковая	250	1,6-Гексаметилен	Себациновая	209
1,4-Бутилен	Азелаиновая	223	1,8-Октаметилен	Адипиновая	235
1,4-Бутилен	Себациновая	239	1,8-Октаметилен	Себациновая	197
1,5-Пентаметилен	Глутаровая	198	1,10-Декаметилен	Угольная	200
1,5-Пентаметилен	Адипиновая	223	1,10-Декаметилен	Щавелевая	229
1,5-Пентаметилен	Пимелиновая	183	1,10-Декаметилен	Себациновая	194
1,5-Пентаметилен	Пробковая	202	*п*-Ксилилен	Себациновая	268
1,5-Пентаметилен	Азелаиновая	178	Пиперазин	Себациновая	153

При определении волокнообразующих свойств полиамидов большое значение имеют их прочность, эластичность, гибкость, жесткость, водопоглощение и сопротивление истиранию. До настоящего времени наиболее крупнотоннажным полиамидом, выпускающимся в США, является полиамид гексаметилендиамина и адипиновой кислоты — найлон-6,6. Из найлонового волокна изготовляют обычную одежду, ковровые ткани, канаты, технические ткани, материалы для фильтров. Пластмассы из найлона-6,6 находят применение как заменители металла в подшипниках, шестернях, эксцентриках, валках и слайдах. Найлон-6,6 используют также в качестве износостойкого наружного покрытия для защиты основной изоляции электрических проводов.

Найлон-6,10, полиамид гексаметилендиамина и себациновой кислоты, применяется в производстве синтетической щетины. Из моноволокна такого полиамида делают щетки и спортивное оборудование, благодаря низкому влагопоглощению такие изделия сохраняют жесткость и высокие механические характеристики даже во влажном состоянии [245]. Сообщается [10], что волокно полиамида на основе *бис*-(*п*-аминоциклогексил)метана и дикарбоновой кислоты с 8—12 атомами углерода похоже на шелк. Такое волокно мало сминается, хорошо держит складку и характеризуется стабильностью размеров. Это волокно под названием «киана» выпускается с 1968 г. фирмой Du Pont и находит применение в женской одежде.

К числу других полиамидов, имеющих промышленное значение, относятся высокомолекулярные полимеры на основе ксилилендиаминов и дикарбоновых кислот. Полиамиды на основе таких диаминов и адипиновой кислоты имеют модуль Юнга выше, чем у обычных найлонов. Перспективно их применение в волокнах [8]. Полиамид на основе пиперазина и себациновой кислоты благодаря своей жесткости и водостойкости может найти применение для пропитки оплетки электрических проводов [246]. Поликонденсацией в расплаве пиромеллитового диангидрида и 4,4-диметил-1,7-гептаметилендиамина получают высокомолекулярный полиимид, отличающийся высокой термостойкостью и прочностью. Литьем под давлением из него получаются прочные монолитные изделия [14], а стеклопластики на таком связующем обладают высокой водостойкостью [15].

Б. Полиуретаны

Существует два промышленных метода производства полиуретанов. В основу первого положена реакция диола с диизоцианатом, являющимся продуктом реакции диамина и фосгена:

$$H_2NRNH_2 + 2COCl_2 \rightarrow OCNRNCO + 4HCl,$$

$$OCNRNCO + HOR'OH \rightarrow -\left[-\overset{O}{\overset{\|}{C}}NHRNH\overset{O}{\overset{\|}{C}}OR'O-\right]_n-$$

Для получения полиуретанов этим методом наиболее часто используется высокотемпературная поликонденсация в расплаве и растворе [247]. При поликонденсации в расплаве диизоцианат добавляют к гликолю с постепенным повышением температуры. Реакция считается законченной, когда вязкость перестает увеличиваться. Полимер измельчают, промывают метанолом и сушат. Прессованием полимера получают пленки, а формованием из расплава — волокна. Имеются данные, что синтез полиуретана можно вести также в растворе хлорбензола и *о*-дихлорбензола в объемном соотношении 80/20 [248].

Другим методом синтеза полиуретанов является реакция бисхлорформиата с диамином. Исходный бисхлорформиат легко получается при взаимодействии диола с фосгеном:

$$HOROH + 2COCl_2 \rightarrow Cl\underset{O}{\underset{\|}{C}}OROC\underset{O}{\underset{\|}{C}}l + 2HCl,$$

$$Cl\overset{O}{\overset{\|}{C}}OR O\overset{O}{\overset{\|}{C}}Cl + H_2NR'NH_2 \xrightarrow{-HCl} -\left[-NHR'NH\overset{O}{\overset{\|}{C}}OR O\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\right]_n-$$

Получение полиуретанов в этом случае проводят при низких температурах в растворе и на границе раздела двух фаз. При межфазной поликонденсации раствор бисхлорформиата в органическом растворителе добавляют при перемешивании к водной фазе, содержащей диамин, эмульгатор (например, лаурилсульфат натрия) и акцептор кислоты (например, гидроокись или карбонат натрия). Реакция идет при низких температурах и заканчивается за несколько минут. Полимер выделяют фильтрацией. В таких условиях Уиттбекер и Катц [235] получили полиуретаны различного химического строения. В разд. VII приведены подробные методики синтеза полиуретанов таким способом. Для поликонденсации аминов и хлорформиатов способ проведения процесса в растворе распространен не так широко, как межфазный. Примером поликонденсации в растворе является взаимодействие пиперазина и этиленбисхлорформиата в растворе хлороформа при использовании избытка диамина для связывания выделяющегося хлористого водорода [249].

Хотя полиуретаны можно считать относительно новым классом полимеров, в последние годы наблюдается стремительный рост их производства и применения. Жесткие и эластичные пенополиуретаны получают взаимодействием изоцианатов и спиртов в присутствии катализатора и пенообразователя. Однако в промышленности в синтезе пенополиуретанов применяются в основном ароматические диизоцианаты, например толуилендиизоцианат и 4,4′-дифенилметандиизоцианат, получающиеся из ароматических диаминов. Полиуретаны, в производстве которых применяются алифатические диамины, находят применение в других областях.

Высокими разрывной прочностью и относительным удлинением отличаются эластомеры на основе 1,6-гексаметилендиизоцианата и различных сложных полиэфиров [250]. Двухкомпонентные покрытия получают из алифатических диизоцианатов и алкидных смол с концевыми гидроксильными группами. Для создания различных покрытий в качестве изоцианатного компонента применяют 1,6-гексаметилендиизоцианат и аддукт 3 молей его с 1 молем гексантриола, которые вводят в реакцию с низкомолекулярными сложными полиэфирами, имеющими концевые гидроксильные группы [251]. Полиуретаны, отличающиеся хорошим блеском и цветостойкостью, получают взаимодействием 4,4'-дициклогексилметандиизоцианата и метилциклогексилендиизоцианата с различными многоатомными спиртами [13].

В легкой промышленности в последние годы применяются эластомерные волокна спандекс, в производстве которых используют алифатические диамины. Волокно спандекс содержит блоки регулярно чередующихся полиэфиров или полиэфироуретанов и мочевин. Такой полимер получают: а) взаимодействием простого или сложного полиэфира с концевыми гидроксильными группами и диизоцианата (например, толуилендиизоцианата), приводящим к образованию полиуретана с концевыми гидроксильными группами, б) реакцией такого полиуретана и другого диизоцианата (например, 4,4'-дифенилметандиизоцианата) с образованием аддукта с концевыми изоцианатными группами и в) реакцией такого аддукта и алифатического диамина в растворе диметилформамида с образованием высокомолекулярного полимера, из очень вязких растворов которого можно формовать волокна [252].

В. Полимочевины

Полимочевины можно рассматривать как полиамиды угольной кислоты. Поскольку такие полимеры имеют высокие температуры плавления и недостаточную термостойкость, их чаще всего синтезируют поликонденсацией в растворе или на границе раздела двух несмешивающихся фаз [253].

Полимочевина образуется в результате взаимодействия диамина с диизоцианатом, и поскольку в таком процессе не выделяется никакой низкомолекулярный продукт, то наиболее целесообразно синтез полимочевины проводить в растворе

$$H_2NRNH_2 + OCNR'NCO \longrightarrow -\left[-NHRNH\overset{O}{\overset{\|}{C}}NHR'NH\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\right]_n-$$

В качестве растворителей можно использовать фенолы и спирты, что обусловлено тем, что изоцианаты намного более реакционноспособны по отношению к аминам, чем к спиртам. В качестве примера приведем синтез полидекаметиленкарбамата из 1,10-декаметилендиамина и 1,10-декаметилендиизоцианата в *м*-крезоле. Реакцию проводят в течение 5 ч при 218 °С. После охлаждения раствора его выливают в метанол, при этом выпадает осадок полимочевины [254]. Если полимочевина растворима в реакционной среде, как, например, полимочевина на основе *транс*-2,5-диметилпиперазина и 4,4'-дифенилметандиизоцианата в растворе тетраметиленсульфона с хлороформом, то нагревание не обязательно, так как реакция проходит за 7 мин при комнатной температуре. Реакцию обрывают добавлением водного раствора *н*-бутиламина [254].

Полимочевины получают также межфазной поликонденсацией водно-щелочного раствора диамина и раствора фосгена в органическом растворителе

$$H_2NRNH_2 + COCl_2 \xrightarrow{-HCl} -\left[-NHRNH\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\right]_n-$$

Реакция идет с разогревом и заканчивается в течение 8—10 мин. При синтезе полимочевины на основе 1,6-гексаметилендиамина в качестве растворителя применяется четыреххлористый углерод [255].

Поликонденсация диамина с *бис*-карбамоилхлоридом вторичного диамина представляет собой третий способ синтеза полимочевин [256]

$$H_2NRNH_2 + ClCNR'NCCl \xrightarrow{-HCl} -\left[-NHRNHCNR'NC-\right]_n-$$

(над группами C в обеих частях схемы — =O)

Поликонденсацию проводят на границе раздела двух фаз. Используются, в частности, *бис*-карбамоилхлориды пиперазина и 1,4-*бис*-(метиламино)гексана.

Существуют и другие способы получения полимочевин. К ним относятся разложение тиокарбаматной соли диамина [257], обменная реакция диаминов с N,N′-карбонилдиимидазолом [258], реакция диаминов и N-метилнитрозомочевины [259] и поликонденсация диаминов и диуретанов [260]. Полимочевина образуется также при взаимодействии диаминов с углекислым газом под давлением при высоких температурах [261].

Полимочевины, которые используются для формования волокон, получают чисто линейной структуры без примеси трехмерного продукта [262—264]. Полимочевины, пригодные для изготовления волокна, щетины и пленки, получают взаимодействием карбаматов ряда алифатических диаминов с алифатическими диизоцианатами [265]. Вместе с тем, как правило, полимочевины имеют более высокие температуры плавления, чем соответствующие полиамиды. Если учесть к тому же, что уже при температуре плавления полимочевины легко деструктируются, то становится понятным, почему они находят лишь ограниченное применение в производстве волокна.

Описано применение полимочевины на основе 1,6-гексаметилендиизоцианата и первичных диаминов, содержащих также вторичные и третичные аминогруппы, в качестве связующего для паст текстильных печатных красок [262, 266]. Полимочевины, содержащие сульфокислотные заместители в форме водорастворимых аммонийных солей, имеют свойства катионообменников [267].

Г. Другие полимеры

Межфазной поликонденсацией синтезируют полисульфонамиды из ароматических дисульфохлоридов и алифатических диаминов [268, 269]

$$H_2NRNH_2 + ClSO_2ArSO_2Cl \xrightarrow{-HCl} -[-NHRNHSO_2ArSO_2-]_n-$$

Процесс проводят в присутствии лаурилсульфата натрия как эмульгатора. Из таких полимеров прессованием получают пленки, а формованием из расплава — волокна [268]. Межфазной поликонденсацией алифатических диаминов и галогенидов фосфорных кислот синтезируют полифосфонамиды [270]

$$H_2NRNH_2 + ClP(=O)(R')Cl \xrightarrow{-HCl} -\left[-NHRNHP(=O)(R')-\right]_n-$$

Такие полимеры, как правило, имеют низкий молекулярный вес.

Алифатические диамины применяют в качестве отвердителей эпоксидных смол. Реакция идет за счет взаимодействия концевых эпоксигрупп эпоксидной смолы на основе эпихлоргидрина и бисфенола А с диамином с обра-

зованием промежуточных соединений со свободными гидроксильными группами

$$\underset{\diagdown O \diagup}{CH_2-CH}CH_2R'CH_2\underset{\diagdown O \diagup}{CH-CH_2} + H_2NRNH_2 \rightarrow$$

$$\rightarrow -\left[-NHRNHCH_2\underset{|}{C}HCH_2R'CH_2\underset{|}{C}HCH_2-\right]_n- \quad (NHRNH-)$$

Вновь образовавшиеся гидроксильные группы затем реагируют с другими молекулами, давая сильно сшитые полимерные системы. Саймондс и Черч [271] опубликовали обзор по химии и применению эпоксидных смол.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Oil, Paint and Drug Reporter, **193**, 44 (1968).
2. *Moulthrop B. L.*, пат. США 2651595 (1953).
3. *Lewis P. F.*, in «Chem. Econ. Handbook», 611.6030E (1967).
4. Chem. Week, p. 101 (April 10, 1965).
5. Chem. Week, p. 47 (July 9, 1966).
6. Oil, Paint and Drug Reporter, **190**, 41 (1966).
7. Chem. Week, p. 66 (September 28, 1968).
8. *Oga T.*, Hydrocarbon Process., **45** (11), 174 (1966).
9. *Kanzawa T.*, *Naito K.*, Jap. Chem. Quart., **3** (4), 38 (1967).
10. Chem. Week, p. 17 (July 6, 1968).
11. *Gadecki F. A.*, *Speck S. B.*, пат. США 3249591 (1966).
12. Chem. Week, p. 20 (February 24, 1968); p. 56 (May 18, 1968); p. 57 (June 29, 1968).
13. *Pigott K. A.*, *Wells E. R.*, *Hudson G. A.*, Paint Varn. Prod., 58 (1), 39 (1968).
14. *Edwards W. M.*, *Robinson I. M.*, пат. США 2710853 (1955).
15. *Brebner D. L.*, *Edwards W. M.*, *Robinson I. M.*, *Squire E. N.*, *Starkweather H. W.*, *Jr.*, пат. США 2944993 (1960).
16. *Браун В. Г.*, «Органические реакции», т. 6, ИЛ, М., 1953, стр. 409.
17. *Astle M. J.*, Industrial Organic Nitrogen Compounds, Reinhold, New York, 1961, p. 21.
18. *Astle M. J.*, Industrial Organic Nitrogen Compounds, Reinhold, New York, 1961, pp. 22—25.
19. *Wagner R. B.*, *Zook H. D.*, Synthetic Organic Chemistry, Wiley, New York, 1953, pp. 658—659.
20. *Groggins P. H.*, *Wirth W. V.*, in «Unit Processes in Organic Synthesis», 5th ed., Groggins P. H., Ed., McGraw-Hill, New York, 1958, pp. 397—403.
21. Японск. пат. 158398 (1943).
22. *Astle M. J.*, Industrial Organic Nitrogen Compounds, Reinhold, New York, 1961, p. 6.
23. *Shreve R. N.*, *Rothenburger L. W.*, Ind. Eng. Chem., **29**, 1361 (1937).
24. *Shreve R. N.*, *Burtsfield D. R.*, Ind. Eng. Chem., **33**, 219 (1941).
25. *Brown R.*, *Jones W. E.*, J. Chem. Soc., **781** (1946).
26. *Astle M. J.*, Industrial Organic Nitrogen Compounds, Reinhold, New York, 1961, pp. 7—10.
27. *Horlenko T.*, *Tatum H. W.*, пат. США 3215742 (1965).
28. *Schreyer R. C.*, пат. США 2754330 (1956).
29. *Fowler G. W.*, пат. США 2519560 (1950).
30. *Winderl S.*, *Haarer E.*, *Corr H.*, *Hornberger P.*, франц. пат. 1347648 (1963).
31. *Уэллис Э. С.*, *Лэн Дж. Ф.*, «Органические реакции», т. 3, ИЛ, М., 1951, стр. 255.
32. *Weidel H.*, *Roithrer E.*, Monatsh., **17**, 183 (1896); J. Chem. Soc., **70** (A-1), 470 (1896).
33. *Crum J.*, *Robinson R.*, J. Chem. Soc., **1943**, 561.
34. *v. Braun J.*, *Jostes F.*, Ber., **59**, 1091 (1926).
35. *Nobis J. F.*, *Greenberg H.*, пат. США 2865940 (1958).
36. *Вольф Г.*, «Органические реакции», т. 3, ИЛ, М., 1951, стр. 293.
37. *Oesterlin M.*, Z. Angew. Chem., **45**, 536 (1932).
38. Англ. пат. 701789 (1954).
39. *Schmidt K. F.*, *Strzygowski S.*, пат. США 1926756 (1933).
40. *Gibson M. S.*, *Bradshaw R. W.*, Angew. Chem. Int. Ed., **7** (12), 919 (1968).
41. *Ing H. R.*, *Manske R. H. F.*, J. Chem. Soc., **1926**, 2348.
42. *Chambret F.*, *Joly D.*, Bull. Soc. Chim. Fr., **14** (5), 1023 (1947).
43. *Путохин Н.*, Труды ИРЕА (Москва), **№ 6**, 10 (1927).
44. *Muller A.*, *Feld E.*, Monatsh., **58**, 12 (1931).
45. Англ. пат. 824419 (1959).

46. *Augustine R. L.*, Catalytic Hydrogenation, Marcel Dekker, New York, 1965, p. 71.
47. *Barkdoll A. E., England D. C., Gray H. W., Kirk W., Jr., Whitman G. M.*, J. Am. Chem. Soc., **75**, 1156 (1953).
48. *Arthur W. J.*, пат. США 3347917 (1967).
49. *Чеголя А. С., Смирнова Н. С., Жиздюк Б. И., Рыженко Л. М., Голубь Г. И., Пономарев А. А.*, ЖОрХ, **1**, 1868 (1965).
50. *Cross J. M., Metzger S. H., Jr., Campbell C. D.*, пат. США 3351650 (1967).
51. *Whitman G. M.*, пат. США 2606925 (1952).
52. *Смит П. А. С.*, «Органические реакции», т. 3, ИЛ, М., 1951, стр. 322.
53. *Skita A., Rossler R.*, Ber., **72B**, 461 (1939).
54. *Moss P. H., Godfrey N. B.*, пат. США 3151115 (1964).
55. *Levis W. W., Jr., Langdon W. K.*, пат. США 2875206 (1959).
56. *Langdon W. K.*, пат. США 3067199 (1962).
57. *Langdon W. K., Levis W. W., Jr.*, пат. США 2911407 (1959).
58. *Astle M. J.*, Industrial Organic Nitrogen Compounds, Reinhold, New York, 1961, p. 156.
59. *Sonna G.*, Rend. Semin. Fac. Sci. Univ. Cagliari, **10**, 46 (1940); C.A., **37**, 1718 (1943).
60. *Пратт И. Т.*, «Гетероциклические соединения», т. 6, ИЛ, М., 1960, стр. 312.
61. *Cignarella G.*, J. Med. Chem., **7** (2), 241 (1964).
62. *Ruggli P., Leupin E., Dahn H.*, Helv. Chim. Acta, **30**, 1845 (1947).
63. *Lind W. H.*, пат. США 2970170 (1961).
64. *Nicolaisen B. H.*, пат. США 2805254 (1957).
65. Англ. пат. 735779 (1955).
66. *Curma G. O., Jr., Lommen F. W.*, пат. США 1832534 (1931).
67. *Dylewski S. W., Dulude H. G., Warren G. W.*, пат. США 2769841 (1956).
68. *Bersworth F. C.*, пат. США 2028041 (1936).
69. *Muhlbauer H. G.*, пат. США 3394186 (1968).
70. *Fitz-William C. B.*, пат. США 3137730 (1964).
71. *Scholz H., Guenthert P.*, пат. США 3067255 (1962).
72. *Nemec J. W., McKeever C. H., Wolffe E. L.*, пат. ФРГ 1154121 (1963).
73. *Gresham W. F.*, пат. США 2429876 (1947).
74. *Weber A. G., Bell C. D.*, пат. США 2436368 (1948).
75. *Weber A. G., Bell C. D.*, пат. США 2519803 (1950).
76. *Mackenzie G. F.*, пат. США 2861995 (1958).
77. *Sittig M.*, Organic Chemical Process Encyclopedia, Noyes Development Corp., Park Ridge, N.J., 1967, p. 259.
78. *Gluud W., Klempt W., Wiebeck E.*, герм. пат. 659771 (1938).
79. Англ. пат. 436692 (1935).
80. *Groggins P. H., Wirth W. V.*, in «Unit Processes in Organic Synthesis», 5th ed., Groggins P. H., Ed., McGraw-Hill, New York, 1958, p. 407.
81. *Darzens G.*, Compt. Rend., **208**, 1503 (1939).
82. *Levy N., Scaife C. W.*, J. Chem. Soc., **1946**, 1100.
83. *Heath R. L., Ross J. D.*, J. Chem. Soc., **1947**, 1486.
84. *Wickert J. N.*, пат. США 1988225 (1935).
85. *Miller A. F., Salehar M., Williams J.*, пат. США 3260752 (1966).
86. *Scholz H., Guenthert P.*, пат. США 3223735 (1965).
87. Англ. пат. 615715 (1949).
88. *Smith C. W.*, пат. США 2662080 (1953).
89. *Smolin E. M.*, пат. США 3331877 (1967).
90. Англ. пат. 576015 (1946).
91. *Codignola F., Piacenza M.*, итал. пат. 450090 (1949).
92. *Gergel M. G., Revelise M.*, Nitriles and Isocyanides, in «Encyclopedia of Chemical Technology», Vol. 9, R. E. Kirk, O. F. Othmer, Eds., Interscience, New York, 1952, p. 365.
93. *Astle A.*, The Chemistry of Petrochemicals, Reinhold, New York, 1956, pp. 137—140.
94. *Cass O. W.*, Ind. Eng. Chem., **40** (2), 216 (1948).
95. *Petersen S., Tietze E.*, Chem. Ber., **90**, 909 (1957).
96. *Терентьев А. П., Яшунский В. Г.*, ЖОХ 24, 291 (1954).
97. *Codignola F., Piacenza M.*, итал. пат. 422763 (1947).
98. *Hrubesch A.*, пат. ФРГ 823295 (1951).
99. *Silverstone G. A.*, англ. пат. 768257 (1957).
100. *Smiley R. A.*, пат. США 2912455 (1959).
101. *Smiley R. A., Arnold C.*, J. Org. Chem., **25**, 257 (1960).
102. *Марвел К. С., Мак-Кольм Э М.*, «Синтезы органических препаратов», сб. 1, ИЛ, М., 1949, стр. 506.
103. *Behun J. D.*, in «Encyclopedia of Polymer Science and Technology», Vol. 1, N. M. Bikales, Ed., Interscience, New York, 1964, p. 822.
104. *Hatch L. F.*, Hydrocarbon Process. Pet. Refiner, **42** (4), 157 (1963).
105. *Prescott J. H.*, Chem. Eng., **1965**, 238.

106. *Sittig M.*, Combine Hydrocarbons and Nitrogen for Profit, Noyes Development Corp., Park Ridge, N.J., 1967, p. 14.
107. *Рейнольдс Р. Дж. У.*, Полиамиды, полиэфиры и полиуретаны, в кн. «Волокна из синтетических полимеров», ИЛ, М., 1957.
108. Голланд. заявка 6609241 (1967); C.A., **67**, 53724 (1967); Бельг. пат. 692153 (1968).
109. *Robinson R. E.*, пат. США 3133956 (1964).
110. *Howk B. W.*, *Whitman G. M.*, пат. США 2504024 (1950).
111. *Foster R. E.*, *Schroeder H. E.*, пат. США 2657240 (1953).
112. *Baizer M. M.*, пат. США 3193477 (1965).
113. *Baizer M. M.*, пат. США 3193481 (1965).
114. *Baizer M. M.*, J. Electrochem. Soc., **111** (2), 215 (1964).
115. Англ. пат. 535187 (1941).
116. Англ. пат. 494236 (1938).
117. *Howk B. W.*, *Farlow M. W.*, пат. США 2532311 (1950).
118. *Romilly L. E.*, пат. США 2532312 (1950).
119. *Williams R. A.*, пат. США 3398195 (1968).
120. *Larchar A. W.*, *Young H. S.*, пат. США 2284525 (1942).
121. *Campbell C. R.*, *Johnson R.*, *Spiegelhalter R. R.*, пат. США 3152186 (1964).
122. Голланд. заявка 6600443 (1966).
123. *Conner J. W.*, *Evans P. W.*, *Isacks A. J.*, *Jr.*, *Neiswender C. P.*, *Jr.*, франц. пат. 1386911 (1965).
124. Англ. пат. 728599 (1955).
125. Англ. пат. 731819 (1955).
126. *Griffith D. C.*, *Jones R. E.*, *Rose R. L.*, пат. США 3254126 (1966).
127. *Cavallito C. J.*, *Gray A. P.*, *Spinner E. E.*, J. Am. Chem. Soc., **76**, 1862 (1954).
128. Англ. пат. 903200 (1962).
129. *Шпитальный А. С.*, *Кузнецова И. В.*, ЖПХ, **30**, 1848 (1957).
130. *Krassig H.*, Makromol. Chem., **8**, 208 (1952).
131. *Boon W. R.*, J. Chem. Soc., **1947**, 307.
132. *Ried W.*, *Wesselborg K.*, Ann., **611**, 71 (1957).
133. *Work T. S.*, J. Chem. Soc., **1940**, 1315.
134. *Robertson J. A.*, пат. США 2768978 (1956).
135. *Chretien R.*, Ann. Chim., (13), **2**, 682 (1957).
136. *Bremner J. G. M.*, *Stankey F.*, пат. США 2440929 (1948).
137. *Copelin H. B.*, пат. США 2497812 (1950).
138. *Hentrich W.*, *Kirstahler A.*, пат. ФРГ 856888 (1952).
139. *Indest H.*, пат. ФРГ 926186 (1955).
140. *Cason J.*, *Wallcave L.*, *Whiteside C. N.*, J. Org. Chem., **14**, 37 (1949).
141. *v. Braun J.*, *Muller C.*, Ber., **38**, 2206 (1908).
142. *Steck E. A.*, *Buck J. S.*, *Fletcher L. T.*, J. Am. Chem. Soc., **79**, 4414 (1957).
143. *Barber H. J.*, *Gaimster K.*, J. Appl. Chem., **2**, 565 (1952).
144. *Афанасьев И. Б.*, *Овакимян Г. Б.*, *Еремина Т. Н.*, *Воронина И. Б.*, *Смайльс Л. К.*, *Беер А. А.*, Хим. пром., **10**, 702 (1962).
145. *Anderson A. W.*, пат. США 2769848 (1956).
146. *Schmerling L.*, *West J. P.*, J. Am. Chem. Soc., **74**, 2885 (1952).
147. *Yu A. J.*, *Evans R. D.*, J. Polymer Sci., **42**, 249 (1960).
148. Пат. ФРГ 857376 (1952).
149. Англ. пат. 722479 (1955).
150. Пат. ФРГ 860490 (1952).
151. Пат. ФРГ 890950 (1953).
152. Англ. пат. 821984 (1959).
153. *Coffman D. D.*, *Jener E. L.*, пат. США 3017435 (1962).
154. *Webb I. D.*, пат. США 2485225 (1949).
155. *Clark E. C. J.*, англ. пат. 490922 (1938).
156. *Dickey J. B.*, *McNally J. G.*, пат. США 2412209 (1946).
157. Синтезы органических соединений, ИОХ АН СССР, I, 43 (1950).
158. *Yale H. L.*, J. Am. Chem. Soc., **75**, 675 (1953).
159. *Nystrom R. F.*, J. Am. Chem. Soc., **77**, 2544 (1955).
160. *Boffa G.*, *Costabello D.*, *Minisci F.*, *Quilico A.*, Gazz. Chim. Ital., **89**, 1390 (1959); C.A., **54**, 22354 (1960).
161. *Биггс Б. С.*, *Бишоп У. С.*, «Синтезы органических препаратов», сб. 1, ИЛ, М., 1949, стр. 506.
162. *Schmidt J.*, *Schulzel W.*, пат. ФРГ 857194 (1952).
163. *Greenewalt C. H.*, *Rigby G. W.*, пат. США 2132849 (1938).
164. *Joyce R. M.*, *Hanford W. E.*, *Harmon J.*, J. Am. Chem. Soc., **70**, 2529 (1948).
165. *Saotome K.*, *Komoto H.*, *Yamazaki T.*, Bull. Chem. Soc. Jap., **39** (3), 480 (1966).
166. *Ziegler K.*, *Schneider K.*, *Schneider J.*, Ann., **623**, 9 (1959).
167. *Ziegler K.*, англ. пат. 803178 (1958).
168. *Pattison F. L. M.*, *Stothers J. B.*, *Woolford R. G.*, J. Am. Chem. Soc., **78**, 2255 (1956).

169. *Nischk G., Muller E.*, Ann., **576**, 232 (1952).
170. *Заликин А. А., Стрепихеев Ю. А.*, Труды МХТИ им. Менделеева, **42**, 114 (1963).
171. *Perkins G. T.*, пат. США 3367969 (1968).
172. *Haarer E., Wenner G.*, пат. ФРГ 1205975 (1965).
173. *Brake L. D.*, пат. США 3283002 (1966).
174. *Barkdoll A. E., Gray H. W., Kirk W., Jr.*, J. Am. Chem. Soc., **73**, 741 (1951).
175. *Whitman G. M.*, пат. США 2606924 (1952).
176. *Kuszewski J. R.*, пат. США 3393236 (1968).
177. *Arthur W. J.*, пат. США 3384661 (1968).
178. *Arthur W. J.*, пат. США 3153088 (1964).
179. *Pryor W. A.*, пат. США 2828335 (1958).
180. *Kuhn L. P., Taylor W. J., Jr., Groggins P. H.*, in «Unit Processes in Organic Synthesis», P. H. Groggins, Ed., 5th ed., McGraw-Hill, New York, 1958, p. 113.
181. *Werner J., Groggins P. H.*, in «Unit Processes in Organic Synthesis», P. H. Groggins, Ed., 5th ed., McGraw-Hill, New York, 1958, p. 188.
182. *Yale H. L.*, пат. США 2672472 (1954).
183. *Пономарев А. А., Чеголя А. С., Жиздюк Б. И.*, авт. свидетельство СССР, 193528 (1967).
184. *Саундерс Дж. Х., Фриш К. К.*, Химия полиуретанов, часть I, «Химия», М., 1968.
185. *Moss P. H., Godfrey N. B.*, пат. США 3037023 (1962).
186. *Muhlbauer H. G., Lichtenwalter M.*, пат. США 3285920 (1966).
187. *Muhlbauer H. G., Lichtenwalter M.*, пат. США 3297700 (1967).
188. *Lemon R. C., Depot S., Myerly R. C.*, пат. США 3112318 (1963).
189. *Long M. W., Jr.*, пат. США 2910477 (1959).
190. *Poppelsdorf F., Myerly R. C.*, пат. США 3095417 (1963).
191. *Poppelsdorf F., Myerly R. C.*, пат. США 3016558 (1963).
192. *Scigliano J. J., Britton E. C.*, пат. США 2843590 (1958).
193. *Ham G. E., Phillips P. M.*, пат. США 3324130 (1967).
194. *Kitchen L. J., Pollard C. B.*, J. Org. Chem., **8**, 342 (1943).
195. *Langdon W. K.*, пат. США 2835673 (1958).
196. *Fowler G. W.*, пат. США 2980682 (1961).
197. *Trucker D. E.*, пат. США 3067201 (1962).
198. *Langdon W. K., Levis W. W., Jr., Jackson D. R.*, Ind. Eng. Chem., Process Des. Develop., **1**, 153 (1962).
199. *Coker W. P., Strother G. W., Jr.*, пат. США 2861994 (1958).
200. *Fowler G. W., Crosby D. G., Proops W. R.*, пат. США 2920076 (1960).
201. *Patton J. T., Jr.*, пат. США 2940973 (1960).
202. *Williams H. D.*, пат. США 3074949 (1963).
203. *Pope W. J., Read J.*, J. Chem. Soc., **105**, 219 (1914).
204. *Tishiguro T., Matsumura M., Awamura M.*, Yakugaku Zasshi, **78**, 751 (1958); C.A., **52**, 18453 (1958).
205. *Marek L. F.*, in «Unit Processes in Organic Synthesis», P. H. Groggins, Ed., 5th ed., McGraw-Hill, New York, 1958, p. 517.
206. *Heaton C. D.*, пат. США 2773902 (1956).
207. *Oga T.*, Jap. Chem. Quart., **2** (3), 55 (1966).
208. *Sakuyama S., Oda K., Ohara T.*, Chem. Eng. Progr., **60** (9), 48 (1964).
209. *Oga T., Ichinokawa H., Ito M.*, пат. ФРГ 1236494 (1967).
210. *Saito S., Ota N.*, Yuki Gosei Kagaku Shi, **22** (9), 730 (1964); C.A., **61**, 11929 (1964).
211. *Saito S., Iwasaki H., Ota N.*, Yuki Gosei Kagkai Shi, **22** (10), 828 (1964); C.A., **61**, 14578 (1964).
212. *Ogata Y., Sakanishi K.*, Kôgyô Kagaku Zasshi, **69** (12), 2294 (1966); C.A., **66**, 9759 (1967).
213. *Ogata Y., Sakanishi K.*, Chem. Ind. (London), **1966**, 2055.
214. *Мехтиев С. Д., Сулейманов Г. Н., Мамедова Ш. Ф., Магеррамова Р. Ю.*, Азерб. хим. ж., № 1, 25 (1966).
215. *Беллами Л. Дж.*, Инфракрасные спектры сложных молекул, ИЛ, М., 1963.
216. *White R. G.*, Handbook of Industrial Infrared Analysis, Plenum Press, New York, 1964.
217. *Lohman F. H., Norteman W. E., Jr.*, Anal. Chem., **35** (6), 707 (1963).
218. *Zabicky J.*, in «The Chemistry of Amino Groups», S. Patai, Ed., Interscience, New York, 1968, p. 111.
219. *Zabicky J.*, in «The Chemistry of Amino Groups», S. Patai, Ed., Interscience, New York, 1968, p. 113.
220. *Jackman L. M.*, Applications of Nuclear Magnetic Resonance in Organic Chemistry, Pergamon Press, Oxford, 1962, p. 72.
221. *Stothers J. B.*, in «Elucidation of Structures by Physical and Chemical Methods (Technique of Organic Chemistry, Vol. XI)», Pt. I, K. W. Bently, Ed., Interscience, New York, 1963, p. 211.
222. *Bhacca N. S., Hollis D. P., Johnson L. F., Pier E. A., Schoolery J. N.*, NMR Spectra Catalog, Vols I and II, Varian Associates, Palo Alto, Calif., 1962 and 1963.

223. *Zabicky J.*, in «The Chemistry of Amino Groups», S. Patai, Ed., Interscience, New York, 1968, p. 127.
224. *Biemann K.*, Mass Spectrometry, Organic Chemical Applications, McGraw-Hill, New York, 1962, p. 87.
225. *McLafferty F. W.*, Interpretation of Mass Spectra, Benjamin W. A., New York, 1966, p. 109.
226. «NFPA No. 49 — Hazardous Chemicals Data — 1966» International Fire Protection Association, Boston, 1966, p. 126.
227. *Hillenbrand E. F., Jr., Pentz C. A.*, in «Organic Analysis», Vol. III, J. Mitchell, Jr., I. M. Kolthoff, E. S. Proskauer, A. Weissberger, Eds., Interscience, New York, 1956, pp. 143—145.
228. *Морган П. У.*, Поликонденсационные процессы синтеза полимеров, «Химия», Л., 1970, стр. 18.
229. *Shashoua V. E., Eareckson W. M.*, III, J. Polymer Sci., 40, 343 (1959).
230. *Beaman R. G., Morgan P. W., Koller C. R., Wittbecker E. L., Magat E. E.*, J. Polymer Sci., 40, 333 (1959).
231. *Koller C. R.*, пат. США 3070562 (1962).
232. *Морган П. У.*, Поликонденсационные процессы синтеза полимеров, «Химия», Л., 1970, стр. 66.
233. *Ke B., Sisko A. W.*, J. Polymer Sci., 50, 87 (1961).
234. *Stephens C. W.*, J. Polymer Sci., 40, 359 (1959).
235. *Wittbecker E. L., Katz M.*, J. Polymer Sci., 40, 367 (1959).
236. *Hayashi K., Iwakura Y.*, Makromol. Chem., 94, 132 (1966).
237. *Morgan P. W., Kwolek S. L.*, J. Polymer Sci., A2, 181 (1964).
238. *Boening H. V., Walker N., Myers E. H.*, J. Appl. Polymer Sci., 5 (16), 384 (1961).
239. *Spector W. S.*, Ed., Handbook of Toxicology, Vol. 1, «Acute Toxicities», W. B. Saunders, Philadelphia, 1956.
240. *Gleason M. N., Gosselin R. E., Hodge H. C.*, Chemical Toxicity of Commercial Products, Williams and Wilkins, Baltimore, 1957.
241. *Sax N. I.*, Dangerous Properties of Industrial Materials, 3rd ed., Reinhold, New York, 1968.
242. *Sutton W. L.*, in «Industrial Hygiene and Toxicology», Vol. II, «Toxicology», F. A. Patty, Ed., Interscience, New York, 1963, p. 2037.
243. *Серенсон У., Кемпбел Т.*, Препаративные методы химии полимеров, ИЛ, М., 1963.
244. *Floyd D. E.*, Polyamide Resins, 2nd ed., Reinhold, New York, 1966.
245. *Hatch L. F.*, Hydrocarbon Process. Pet. Refiner, 42 (5), 171 (1963).
246. *Fuller C. S., Kemp A. R.*, пат. США 2349951 (1944).
247. *Серенсон У., Кемпбел Т.*, Препаративные методы химии полимеров, ИЛ, М., 1963.
248. *Marvel C. S., Johnson J. H.*, J. Am. Chem. Soc., 72, 1674 (1950).
249. *Kwolek S. L., Morgan P. W.*, J. Polymer Sci., A2, 2693 (1964).
250. *Bayer O. et al.* Angew. Chem., 62, 57 (1950).
251. *Саундерс Дж. Х., Фриш К. К.*, Химия полиуретанов, часть II, «Химия», М., 1968.
252. *Саундерс Дж. Х., Фриш К. К.*, Химия полиуретанов, часть II, «Химия», М., 1968.
253. *Морган П. У.*, Поликонденсационные процессы синтеза полимеров, «Химия», Л., 1970.
254. *Сёренсон У., Кемпбел Т.*, Препаративные методы химии полимеров, ИЛ, М., 1963.
255. *Wittbecker E. L.*, пат. США 2816879 (1957).
256. *Сёренсон У., Кемпбел Т.*, Препаративные методы химии полимеров, ИЛ, М., 1963.
257. *Van der Kerk G. J. M. et al.*, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 74, 1301 (1955).
258. *Grace W. R.*, франц. пат. 1299698 (1962).
259. *Walter H. A.*, пат. США 3006898 (1961).
260. Англ. пат. 528437 (1940).
261. *Buckley G. D., Ray N. H.*, пат. США 2550767 (1951).
262. *Lehmann W., Rinke H.*, пат. США 2852494.
263. *Inaba Y., Kimoto K.*, пат. США 2973342 (1961).
264. *Рейнольдс Р. Дж. У.*, Некоторые другие волокнообразующие конденсационные полимеры, в кн. «Волокна из синтетических полимеров», ИЛ, М., 1957.
265. *Lehmann W., Rinke H.*, пат. США 2855384 (1958).
266. *Lehmann W., Rinke H.*, пат. США 2761852 (1956).
267. *Neher R.*, пат. ФРГ 1046309 (1958).
268. *Speck S. B.*, пат. США 2808394 (1957).
269. *Sundet S. A., Murphey W. A., Speck S. B.*, J. Polymer Sci., 40, 389 (1959).
270. *Harris D. M., Jenkins R. L., Nielson M. L.*, J. Polymer Sci., 35, 540 (1959).
271. *Simonds H. R., Church J. M.*, A Concise Guide to Plastics, 2nd ed., Reinhold, New York, 1963.

ГЛИКОЛИ И БИСХЛОРФОРМИАТЫ

Ю. Хорт
Eugene V. Hort, GAF Corporation, Wayne, New Jersey

I. ВВЕДЕНИЕ

В 1856 г. знаменитым французским химиком Адольфом Вюрцем был описан первый представитель * нового класса органических соединений — двухатомных спиртов. Он получил его путем обработки дииодэтилена ацетатом серебра с последующим омылением образующегося ацетата. Поскольку по свойствам это вещество занимало промежуточное положение между глицерином и спиртом, он предложил для этого нового соединения название «гликоль» [1]. Вюрц также высказал предположение, что использование дииодпропилена в такой реакции должно привести к получению следующего гомолога, которому он дал название «пропилгликоль»; он же в 1858 г. описал синтез и свойства такого вещества [2]. Гликолем и сейчас иногда называют этандиол-1,2; но чаще этим определением пользуются для обозначения всего класса соединений, содержащих две гидроксильные группы, расположенные у алифатических углеродных атомов.

Ряд гликолей имеет большое практическое значение. Такие гликоли подробно рассмотрены в монографии Кирме «Гликоли» [3]. В более новом обзоре Меллана «Многоатомные спирты» [4] описаны некоторые из менее важных гликолей. Работу Меллана нельзя отнести к числу хороших обзоров по гликолям как мономерам, которые представляют очень важный класс исходных веществ в синтезе полимеров.

Еще в 1863 г. нагреванием этиленгликоля с янтарной кислотой был синтезирован [5] смолообразный продукт, оказавшийся, как позднее было показано, сложным полиэфиром. После этого было получено много других полиэфиров, но строение их, как правило, не было установлено. Начиная с 1929 г. Карозерсом с сотр. [6—11] была подробно изучена реакция полиэтерификации. Затем группа английских ученых исследовала сложные полиэфиры ароматических дикарбоновых кислот, которые оказались высокоплавкими и гидролитически весьма стойкими полимерами. Главным достижением этой работы была разработка полиэтилентерефталата **, производство которого под названием «терилен» было освоено фирмой Imperial Chemical Industries в Англии [12] и под маркой «дакрон» его начала выпускать фирма Du Pont в США [13].

В конце тридцатых годов немецкие исследователи изучили свойства полиуретанов, полученных взаимодействием различных диолов с диизоцианатами. Вскоре после этого было установлено, что идентичные полимеры образуются при поликонденсации бисхлорформиатов с диаминами.

---

* Первое упоминание о гликолях, если судить по ссылкам в Бейльштейне, относится к 1859 г. Вероятно, именно этим объясняется то, что в монографиях по гликолям Американского химического общества и других обзорах открытие Вюрцем гликолей связывается с 1859 г. На самом же деле работы по гликолям публиковались им начиная с 1856 г.

** В СССР этот полиэфир получил название «лавсан».— *Прим. перев.*

Из многих производных гликолей наибольший интерес как поликонденсационные мономеры представляют, пожалуй, бисхлорформиаты. Хлорформиаты ClCOOR можно рассматривать как производные угольной кислоты, в которых атом хлора замещает гидроксильную группу, либо как производные муравьиной кислоты, в которых хлор заменяет атом водорода. Номенклатура на основе угольной кислоты больше принята в старой литературе, название же «хлорформиаты» стандартное, использующееся в Chemical Abstracts и доминирующее в более новых публикациях. Соответствующее обозначение для производных диола — бисхлорформиат. Хотя монохлорформиаты были известны [14] еще в 1833 г., первые сведения о синтезе бисхлорформиатов появились [15] лишь в 1925 г. В сравнительно недавно опубликованном обзоре [16] подробно рассмотрена химия хлорформиатов, однако такой важный аспект применения бисхлорформиатов, как использование их в качестве мономеров, в обзоре не отражен.

II. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

А. Гликоли

Простейшим представителем ряда гликолей, очевидно, должно было быть соединение с одним атомом углерода — метиленгликоль. Бутлеров в 1859 г. обрабатывал иодистый метилен ацетатом серебра и омылял образующийся метилендиацетат. Однако вместо ожидаемого метиленгликоля он получил формальдегид [17]. Впоследствии было показано [18], что в разбавленных водных растворах формальдегид находится преимущественно в виде моногидрата (метиленгликоля) в равновесии с другими олигомерными гидратами и со следами негидратированного формальдегида. Метиленгликоль и другие *гем*-диолы, которые очень неустойчивы, обычно не относят к разряду гликолей.

За исключением взаимодействия гидроксильных групп диолов друг с другом, в остальном для гликолей характерны те же реакции, что и для спиртов. При этерификации и других реакциях у гликолей, как и у спиртов, легче всего реагируют первичные гидроксильные группы, достаточно хорошо идут реакции со вторичными гидроксилами, третичные гидроксильные группы реагируют с трудом или вовсе не вступают в реакции. Более того, третичные гидроксилы легко отщепляются, особенно при высоких температурах или под действием кислот, катализирующих этот процесс, поэтому гликоли с третичными гидроксильными группами почти не применяют в качестве мономеров для конденсационных полимеров. Для химии полимеров в основном представляют интерес гликоли с двумя первичными гидроксильными группами, значительно меньше используют гликоли с одной первичной, а другой вторичной гидроксильными группами или с двумя вторичными гидроксилами.

На химические свойства гликолей влияет взаимное расположение гидроксильных групп. При взаимодействии гликолей с бифункциональными мономерами идет поликонденсация с образованием линейных полимеров с концевыми функциональными группами или циклизация с образованием циклических структур. При исследовании этерификации гликолей дикарбоновыми кислотами Карозерс [19] вывел общее правило, согласно которому строение эфира целиком определяется числом атомов в элементарном звене; если число атомов равно пяти, то образуется пятичленный цикл, при числе атомов, равном шести, могут получаться шестичленное устойчивое циклическое соединение и линейный полимер, при числе атомов более шести —

только линейный полимер

$$HO(CH_2)_2OH \rightarrow \begin{array}{c} CH_2-CH_2 \\ / \qquad \backslash \\ O \qquad\quad O \\ \backslash \quad / \\ C \\ \| \\ O \end{array}$$ 5-членный цикл

$$HO(CH_2)_3OH \rightarrow \begin{array}{c} CH_2 \\ / \quad \backslash \\ CH_2 \quad CH_2 \\ | \qquad\quad | \\ O \qquad\quad O \\ \backslash \quad / \\ C \\ \| \\ O \end{array}$$ 6-членный цикл + линейный полимер

$$HO(CH_2)_4OH \rightarrow$$
$$\rightarrow HO-[-(CH_2)_4OCOO-]_n-(CH_2)_4OH$$ линейный полимер

Справедливость этого правила была проверена на примере продуктов переэтерификации различных гликолей и диэтилкарбоната. Впоследствии было показано, что правилом Карозерса нельзя пользоваться чисто формально даже для карбонатов гликолей. Например, установлено [20], что пятичленное циклическое соединение — этиленкарбонат — полимеризуется при нагревании под давлением в присутствии небольшого количества гликоля и следов катализатора. Обнаружено [21] также, что при термической деструкции сложных гетероцепных полиэфиров отгоняются мономерные и димерные циклические эфиры.

Более того, было показано [22—24], что в случае ацеталей оптимальный размер цикла больше, чем у сложных эфиров. Циклические ацетальные продукты образуются, если число атомов в повторяющейся группе равно пяти или шести, если же повторяющееся звено состоит из семи атомов, то получается смесь циклического продукта и линейного полиацеталя. Циклические формали, например продукт на основе этиленгликоля (1,3-диоксолан), могут полимеризоваться в присутствии соответствующих катионных катализаторов, давая высокомолекулярные полимеры [25, 26]

$$HO(CH_2)_2OH \rightarrow \begin{array}{c} CH_2-CH_2 \\ / \qquad \backslash \\ O \qquad\quad O \\ \backslash \quad / \\ CH_2 \end{array}$$ 5-членный цикл

$$HO(CH_2)_3OH \rightarrow \begin{array}{c} CH_2 \\ / \quad \backslash \\ CH_2 \quad CH_2 \\ | \qquad\quad | \\ O \qquad\quad O \\ \backslash \quad / \\ CH_2 \end{array}$$ 6-членный цикл

$$HO(CH_2)_4OH \rightarrow \begin{array}{c} CH_2-CH_2 \\ / \qquad\qquad \backslash \\ CH_2 \qquad\qquad CH_2 \\ \backslash \qquad\quad / \\ O \qquad O \\ \backslash \quad / \\ CH_2 \end{array}$$ 7-членный цикл + линейный полимер

$$HO(CH_2)_5OH \rightarrow HO-[-(CH_2)_5OCH_2O-]_n-(CH_2)_5OH$$ линейный полимер

От длины цепи гликолей зависит также легкость протекания процесса дегидратации. Этиленгликоль очень медленно дегидратируется при нагревании с сильными кислотами при высоких температурах, давая 1,4-диоксан; в определенных условиях он образует с умеренным выходом низкомолекулярные простые полиэфиры, например диэтиленгликоль и триэтиленгликоль [27]. При дегидратации пропиленгликоля пяти- или шестичленные кольца уже не могут образоваться. В этом случае дегидратация также идет при высоких температурах в присутствии кислых катализаторов, но быстрее, чем в случае этиленгликоля, причем образуются олигомерные простые полиэфиры с концевыми гидроксильными группами [28]. Бутандиол-1,4 очень легко дегидратируется до пятичленного циклического эфира — тетрагидрофурана, реакция идет легко в присутствии сильных кислот как катализаторов даже при сравнительно низких температурах. При дегидратации пентандиола-1,5 получается шестичленный циклический эфир, причем реакция идет медленнее, чем с бутандиолом-1,4. Наконец, тенденция к образованию циклических соединений при дегидратации гександиола-1,6 и высших гомологов выражена весьма слабо. Подобно пропиленгликолю, они дегидратируются под действием кислых катализаторов при высоких температурах, давая линейные олигомерные простые полиэфиры с концевыми гидроксильными группами [29]. Циклодегидратация гександиола-1,6 идет в очень жестких условиях (длительное нагревание с 50%-ной серной кислотой) с образованием смеси циклических окисей, содержащей 10% семичленных, 25% шестичленных и 65% пятичленных колец [30].

Для химии полимеров представляют интерес лишь такие реакции гликолей, в которых каждая из их гидроксильных групп ведет себя независимо и реагирует с функциональной группой другой молекулы. Гидроксильные группы вступают в самые различные реакции, но из них лишь четыре находят применение в поликонденсации:

1) этерификация

$$\mathrm{ROH + R'COOH}\ \text{(хлорангидрид или ангидрид)} \rightarrow \mathrm{R'COOR},$$

2) образование уретана

$$\mathrm{ROH + R'NCO \rightarrow R'NHCOOR},$$

3) образование ацеталя

$$\mathrm{2ROH + R'CHO \rightarrow ROCH(R')OR},$$

4) образование простого эфира

$$\mathrm{2ROH \rightarrow ROR}.$$

Каждая из этих реакций (за исключением реакции с участием изоцианата) представляет собой конденсационный процесс с выделением воды или другого низкомолекулярного продукта реакции. Реакцию с изоцианатом следует классифицировать скорее как присоединение, чем как конденсацию *. Вместе с тем такой же продукт можно получить конденсацией хлорформиата и амина. В промышленности большие количества этиленгликоля расходуются для процессов этерификации (и в меньшей степени при получении уретанов). В книге Губен-Вейля [31] приводятся подробные препаративные методы синтеза полимеров различных классов. Гейлорд [32] опубликовал прекрасный обзор по получению простых полиэфиров и полиацеталей поликонденсацией.

* В книге Моргана [34], посвященной конденсационным полимерам, реакция изоцианата с гидроксильными группами относится к реакциям с «переносом или миграцией протона» и на этом основании также классифицируется как конденсационный процесс. (В советской литературе такой процесс называется «миграционной полимеризацией».— *Прим. ред.*)

Б. Бисхлорформиаты

Хлорформиатная группа вступает в типичные реакциии хлорангидридов кислот, правда, по сравнению с обычными хлорангидридами она менее активна и поэтому в отсутствие катализаторов гидролизуется водой с очень низкой скоростью. Относительная реакционная способность хлорангидридов некоторых кислот убывает в следующем ряду [33]: $CH_3COCl > C_6H_5COCl > C_2H_5OCOCl$.

Продуктами гидролиза хлорформиатов обычно являются спирт, двуокись углерода и соляная кислота. Карбонаты, образующиеся при реакции спирта с негидролизованным хлорформиатом, при гидролизе получаются как побочные продукты. При взаимодействии хлорформиатов со спиртами или фенолами образуются карбонаты и соляная кислота:

$$ROCOCl + R'OH \rightarrow ROCOOR' + HCl.$$

Со спиртами реакция протекает гладко даже без катализатора или акцептора кислоты; при использовании фенолов реакция идет только в присутствии катализатора (как правило, основания) [35]. В отсутствие катализаторов тиолы реагируют намного медленнее, чем спирты, но становятся более активными при добавлении катализатора (основания), поэтому в некаталитическом процессе из 2-меркаптоэтанола получается меркаптокарбонат, а в присутствии гидроокиси натрия образуется окситиолкарбонат [36]

$$HOCH_2CH_2SH + ROCOCl \xrightarrow{\text{без катализатора}} ROCOOCH_2CH_2SH$$

$$HOCH_2CH_2SH + ROCOCl \xrightarrow{NaOH} HOCH_2CH_2SCOOR$$

Хлорформиаты легко реагируют с аммиаком и аминами, давая эфиры карбаминовой кислоты (в Chemical Abstracts их можно отыскать под термином «уретаны»):

$$ROCOCl + R'NH_2 \rightarrow ROCONHR'.$$

Для связывания выделяющегося хлористого водорода применяют неорганические основания или третичные амины, функцию акцептора кислоты может выполнять также избыток аммиака или амина. Незамещенные карбонаты, получающиеся при использовании аммиака, представляют собой высокоплавкие кристаллические вещества, причем на их образовании основан традиционный способ идентификации хлорформиатов. Реакция с первичными или вторичными аминами идет очень быстро, причем с алифатическими аминами хлорформиаты реагируют энергичнее, чем с ароматическими аминами. Уретаны на основе аммиака и первичных аминов содержат у азота атомы водорода, которые имеют крайне низкую реакционную способность, но тем не менее в очень жестких условиях реагируют дальше с хлорформиатами [37]. При взаимодействии третичных аминов с хлорформиатами образуются комплексы, представляющие собой четвертичные аммонийные соли, имеющие формулу $R'OCONR_3^+Cl^-$.

Кипячение в бензоле комплексов с триалкиламинами дает с хорошим выходом $R'OCONR_2$ и RCl [38]. При использовании аминоспиртов или аминофенолов вначале реагирует аминогруппа. Если же реакцию вести в присутствии 2 молей хлорформиата на 1 моль аминоспирта (или аминофенола), то затем может реагировать гидроксильная группа [39, 40]. Гидразин [41] и гидроксиламин [42] реагируют последовательно по обоим концам, причем в случае гидроксиламина первой в реакцию вступает аминогруппа.

При реакции карбоновых кислот с хлорформиатами в качестве первичных продуктов образуются смешанные ангидриды карбоновой и угольной кислот. Будучи неустойчивыми, они могут при нагревании разлагаться, давая с высоким выходом сложные эфиры и двуокись углерода [43]:

$$R'COOCOOR \rightarrow R'COOR + CO_2.$$

В большинстве случаев смешанные ангидриды настолько неустойчивы, что после реакции кислоты с хлорформиатом удается выделить только сложный эфир [44].

Проводя все только что рассмотренные реакции хлорформиатов с соответствующими бифункциональными соединениями, можно получить высокомолекулярные соединения. Наибольшее значение имеет поликонденсация диаминов и бисхлорформиатов, приводящая к образованию полиуретанов. Этот метод особенно ценен в тех случаях, когда диизоцианаты, являющиеся исходными веществами при получении полиуретанов другим методом, относятся к очень труднодоступным соединениям. Высокомолекулярные полиуретаны можно легко синтезировать межфазной поликонденсацией бисхлорформиатов и диаминов.

III. СИНТЕЗ

А. α-Диолы

Среди различных α-диолов лишь два привлекают большой интерес как мономеры, и именно они производятся в промышленности в наиболее крупных масштабах. Первый из них — этиленгликоль, который выпускается в большем количестве, чем все другие гликоли, вместе взятые. Второй — пропиленгликоль, на долю которого приходится бо́льшая часть производства других гликолей. Хотя известны различные методы синтеза этих гликолей, единственным важным методом производства, который сохранил свое значение и поныне, является гидролиз соответствующих эпоксидов.

1. ГИДРОЛИЗ ЭПОКСИДОВ

Эпоксиды можно легко получить дегидрохлорированием галогенгидринов или окислением олефинов. При гидролизе эпоксидов с высоким выходом образуются α-диолы. Диттус [45] написал прекрасный обзор по способам синтеза и химическим свойствам эпоксидов; примерами гликолей, полученных из эпоксидов, являются 3-хлорпропандиол-1,2, 5-хлорпентандиол-1,2, бутен-3-диол-1,2 и циклогександиол-1,2.

а. Этиленгликоль

В 1859 г. Вюрц [46] получил окись этилена обработкой этиленхлоргидрина щелочью. При гидролизе окиси этилена водой им были синтезированы этиленгликоль и полиэтиленгликоли [47]. Этот способ синтеза был положен в основу промышленного производства этиленгликоля, начатого в Германии во время первой мировой войны и в США в 1925 г. [48]. Хотя в последние годы основным способом получения окиси этилена является прямое окисление этилена, хлоргидринный метод применяется еще довольно часто. В обычном промышленном производстве вода, хлор и этилен непрерывно реагируют в башне с насадкой. Выход этиленхлоргидрина составляет 87—90%, причем побочным продуктом в основном является дихлорэтилен (выход 6—9%). Продукт, выходящий из реакционной башни, нагревают с известью, после чего образующуюся окись этилена очищают фракционной разгонкой.

Подробная схема процесса приводится в книге Фейса и др. [49].

$$Cl_2 + H_2O \rightarrow HOCl + HCl,$$
$$CH_2{=}CH_2 + HOCl \rightarrow ClCH_2CH_2OH,$$
$$ClCH_2CH_2OH + OH^- \rightarrow \underset{\diagdown O \diagup}{CH_2{-}CH_2} + Cl^- + H_2O$$

В 1931 г. Лефор [50] предложил метод прямого окисления этилена до окиси этилена на серебряном катализаторе. Первый завод по методу прямого окисления в США начал работать в 1937 г. Все вновь пущенные заводы по производству окиси этилена используют метод прямого окисления. Воудж и Адамс [51] опубликовали обзор, посвященный каталитическому окислению этилена до окиси этилена. Смесь этилена, большого избытка воздуха или кислорода и инертного газа пропускают над окисью серебра, нанесенной на инертный носитель. Как правило, на заводах процесс ведут при температурах от 250 до 290 °С (давление от нормального до 14 атм). Выход окиси этилена достигает 60—70%. Из выходящих газов окись этилена извлекают абсорбцией водой под давлением. Раствор упаривают, а окись этилена перегоняют

$$CH_2{=}CH_2 + {}^1/_2O_2 \rightarrow \overset{\diagup O \diagdown}{CH_2{-}CH_2}$$

Гидролиз окиси этилена проводят при нагревании с водой при высоких температуре и давлении, например, реакцию ведут в течение 1 ч при 195 °С и давлении 13 атм. Гидролиз ускоряется серной кислотой: в присутствии 0,5—1,0% H_2SO_4 процесс завершается за 30 мин при 50—70°. В качестве побочных продуктов получаются диэтиленгликоль и триэтиленгликоль. Чем с меньшим избытком воды ведут гидролиз, тем больше образуется высших олигомеров. Диэтиленгликоль, триэтиленгликоль и высшие полигликоли получаются, когда реакцию ведут при большом избытке этиленгликоля по отношению к воде или при обработке этиленгликоля окисью этилена

$$\overset{\diagup O \diagdown}{CH_2{-}CH_2} + H_2O \rightarrow HOCH_2CH_2OH$$
$$\overset{\diagup O \diagdown}{CH_2{-}CH_2} + HOCH_2CH_2OH \rightarrow HOCH_2CH_2OCH_2CH_2OH$$

Олигомерные гликоли — важные промышленные продукты. По объему производства диэтиленгликоль среди гликолей занимает третье место, уступая только этиленгликолю и пропиленгликолю.

б. Пропиленгликоль (триметиленгликоль)

Несмотря на многочисленные исследования [52—54] по прямому окислению пропилена, двухстадийный (хлоргидринный) путь остается основным промышленным методом производства окиси пропилена. Обработкой пропилена хлорноватистой кислотой получают смесь хлоргидринов, содержащую 90% 1-хлорпропанола-2 и 10% 2-хлорпропанола-1 [55]. При действии извести на смесь таких изомеров получается окись пропилена.

По мере образования окиси пропилена ее рекомендуется как можно быстрее отгонять

$$CH_3{-}CH{=}CH_2 + HOCl \rightarrow CH_3CHOHCH_2Cl,$$
$$CH_3CHOHCH_2Cl + OH^- \rightarrow CH_3\underset{\diagdown O \diagup}{CH{-}CH_2} + Cl^- + H_2O$$

Прямое окисление пропилена воздухом или кислородом не приводит к сколько-нибудь высоким выходам окиси пропилена. Лучшие результаты дает двухстадийный способ окисления с использованием в качестве окислителя гидроперекиси, по которому в настоящее время работают новые заводы:

$$RH + O_2 \rightarrow ROOH,$$

$$ROOH + CH_3CH{=}CH_2 \rightarrow ROH + CH_3\underset{\diagdown O \diagup}{CH{-}CH_2}$$

При проведении реакции с гидроперекисью этилбензола, *трет*-бутиловым спиртом и пропиленом в присутствии как катализатора 0,006 моля нафтената молибдена на 1 моль гидроперекиси конверсия гидроперекиси достигает 92%, а выход окиси пропилена в расчете на прореагировавшую гидроперекись 83% [56]. Из образующегося побочного продукта 1-фенилэтанола путем дегидратации можно получить стирол.

В сравнительно жестких условиях окись пропилена гидролизуется до пропиленгликоля, в присутствии катализатора — кислоты — гидролиз идет в более мягких условиях. При этом, если при синтезе этиленгликоля побочным продуктом является диэтиленгликоль, то в производстве пропиленгликоля одновременно идет образование дипропиленгликоля. В отличие от этиленгликоля гидроксильные группы пропиленгликоля неэквивалентны, поэтому возможно образование трех изомерных дигликолей. Промышленным продуктом является смесь всех трех изомеров примерно в таком количестве [57]:

$CH_3CHOHCH_2OCH(CH_3)CH_2OH$	первично-вторичный гликоль, 53%
$CH_3CHOHCH_2OCH_2CHOHCH_3$	дивторичный гликоль, 43%
$HOCH_2CH(CH_3)OCH(CH_3)CH_2OH$	дипервичный гликоль, 4%

2. ГИДРОЛИЗ ДРУГИХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП

Первым описанным способом получения гликолей было омыление диацетатов [1, 58], и впоследствии этот способ часто использовали для получения α-диолов. Хотя гликоли синтезировали гидролизом и других соединений, например N,N'-динитроэтилендиамина [59] и этаноламина [60], значение сохранил лишь гидролиз хлорсодержащих соединений. Гидролиз дихлорэтилена изучен довольно подробно [61]. Одно время этот способ использовали в Германии для производства небольших количеств этиленгликоля. На протяжении многих лет гидролиз хлоргидрина оставался основным методом получения этиленгликоля. Водный раствор этиленхлоргидрина нагревали в течение 4—6 ч с эквивалентным количеством бикарбоната натрия при 70—80 °C [49]. На смену этому способу пришел метод непрямого гидролиза через окись этилена, что было связано прежде всего с тем, что гликоль трудно отделять от соли, образующейся в качестве побочного продукта.

3. ГИДРИРОВАНИЕ И ВОССТАНОВЛЕНИЕ

α-Диолы получают гидрированием или восстановлением различных соединений. Так, этиленгликоль синтезируют гидрированием глиоксаля [62], сложных эфиров гликолей [63], гликолевой или щавелевой кислоты [64] и 2,3-дифенил-1,4-диоксана [65]. Полипропиленгликоль получают из эфиров молочной кислоты [66], глицидного спирта [67], ацетина [68] и глицерина [69]. В небольших количествах пропиленгликоль образуется в качестве побочного продукта при гидрировании глицеридов жирных кислот. При восстановлении различных полиолов, например лигнина [70], ксилита [71] или сахаров [72], в ряду различных продуктов получаются этиленгликоль

и пропиленгликоль. С высоким выходом этиленгликоль и эритрит образуются при гидрировании альдегидного крахмала с последующим гидролизом.

Вплоть до 1968 г. на одном из заводов этиленгликоль получали гидрированием гликолевой кислоты, образующейся при взаимодействии формальдегида, окиси углерода и воды

$$HCHO + CO + H_2O \rightarrow HOCH_2COOH,$$
$$HOCH_2COOH + 2H_2 \rightarrow HOCH_2CH_2OH + H_2O.$$

4. ДРУГИЕ СПОСОБЫ

Широкие исследования, не получившие практического применения, были проведены по окислению двойной связи непосредственно до диола. Было показано, что присоединение перекиси водорода по двойной связи катализируется окислами различных металлов и даже ультрафиолетовым светом. При окислении олефинов перекисью водорода в присутствии тетраокиси осмия с высоким выходом образуются соответствующие диолы [74]

$$CH_2{=}CH_2 + H_2O_2 \rightarrow HOCH_2CH_2OH.$$

Окисление по двойным связям проводили также перманганатом [75], хлоратом [76], солями трехвалентного таллия [77], электролитически [78], воздухом или кислородом [79]. Особенно хорошие результаты дает применение органических надкислот. В одной из глав «Органических реакций» [80] приведен критический обзор этого способа синтеза, а также эпоксидирования, в результате которого получаются промежуточные соединения для синтеза α-диолов. Органические надкислоты приготовляют по мере надобности из водной перекиси водорода и карбоновых кислот или их ангидридов. Ниже в качестве примера приведена методика синтеза тетрадекандиола-1,2 гидроксилированием надкислотами [81].

35 г 25,6%-ной перекиси водорода (0,263 моля) добавляют в один прием при комнатной температуре к хорошо перемешиваемой смеси 49,2 г (0,25 моля) тетрадецена и 295 мл 98—100%-ной муравьиной кислоты. Смесь нагревают при перемешивании в течение 24 ч при 40 °C, за это время количество прореагировавшей перекиси несколько превышает ее теоретический расход (0,25 моля). На протяжении всего процесса реакционная система остается двухфазной. Муравьиную кислоту отгоняют в вакууме, а остаток кипятят 1 ч с избытком 3 н. спиртового раствора гидроокиси калия. После удаления основной части спирта на паровой бане добавляют в большом количестве горячую воду, отделяя гликоль в виде масляного слоя. При охлаждении гликоль кристаллизуется. Затем его вторично обрабатывают горячей водой и вновь при охлаждении дают ему кристаллизоваться. Небольшое количество гликоля получают из промывных вод путем экстракции эфиром. Выход неочищенного гликоля составляет 55 г (95%), сюда входит и гликоль, выделенный из промывных вод. Плавится он при температуре ~65 °C. Перекристаллизацией из 8 объемов метанола при 0 °C получают примерно 40 г (69%) чистого тетрадекандиола-1,2 с т. пл. 68—68,5 °C.

Пропиленгликоль получают ферментативным гидролизом глицерина [82]. Его можно также получить деструктивной перегонкой мононатриевой соли глицерина [83]. До того как пропиленгликоль начали получать в промышленности, в лабораторной практике применялся модифицированный вариант этого способа, заключающийся в деструктивной разгонке глицерина в присутствии гидроокиси натрия [84]. Этиленгликоль получали деструктивной разгонкой холина [85], а также действием свободных радикалов [86] или ультрафиолетового света [87] на метанол. При облучении продуктами радиоактивного распада конверсия метанола в этиленгликоль достигает 65%, расход энергии 10 кВт/ч эквивалентен образованию 450 г

этиленгликоля [88]. При нагревании этанола и метанола в присутствии перекиси ди-*трет*-бутила наряду с другими продуктами получается пропиленгликоль [89].

Б. β-Диолы

β-Диолы получают с помощью различных реакций, использующихся в синтезе диолов, у которых гидроксильные группы расположены ближе или дальше друг от друга, однако наибольшее распространение и применение имеют способы синтеза, приводящие к образованию исключительно 1,3-диолов. Прежде всего, это альдольная конденсация, которая представляет собой одну из стадий синтеза трех основных β-диолов: бутандиола-1,3, неопентилгликоля и 2,2,4-триметилпентандиола-1,3. Другой реакцией, ведущей к образованию исключительно β-диолов, является реакция Принса.

1. АЛЬДОЛЬНАЯ КОНДЕНСАЦИЯ

Наиболее важный общий метод синтеза β-диолов — восстановление альдолей, продуктов альдольной конденсации альдегидов. Когда в реакции участвует один альдегид, то ее называют самоконденсацией (или гомоконденсацией)

$$2RR'CHCHO \rightarrow RR'CHCHOH-\underset{R'}{\overset{R}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-CHO$$

При введении в реакцию двух или больше различных альдегидов реакцию называют смешанной конденсацией. При этом, если в реакции гомоконденсации необходимо, чтобы у альдегида в α-положении был атом водорода, то в смешанных конденсациях важно, чтобы хотя бы один из альдегидов имел подобное строение

$$RR'CHCHO + HCHO \rightarrow RR'\underset{\underset{CH_2OH}{|}}{C}CHO$$

Когда одним из альдегидов является формальдегид, конденсацию очень трудно оборвать на стадии монометилольного соединения, если другой альдегид имеет больше одного α-водородного атома. При использовании формальдегида альдольная альдегидная группа другого альдегида обычно также частично или полностью восстанавливается в результате перекрестной реакции Канниццаро

$$RCHO + HCHO + H_2O \rightarrow RCH_2OH + HCOOH.$$

Альдольная конденсация катализируется кислотами или основаниями, последние применяются чаще. Альдегидной конденсации посвящен целый том «Органических реакций» [90].

а. Бутандиол-1,3

В первых работах [91, 92], появившихся в 1872 и 1873 гг., бутандиол-1,3 получали восстановлением ацетальдоля (3-оксимасляного альдегида) амальгамой натрия. До сих пор производство этого β-диола базируется на применении ацетальдоля, который теперь восстанавливают каталитически. В лаборатории бутандиол-1,3 удобно получать по методике [93]

$$2CH_3CHO \rightarrow CH_3CHOHCH_2CHO,$$

$$CH_3CHOHCH_2CHO \rightarrow CH_3CHOHCH_2CH_2OH.$$

В двухлитровую колбу загружают 1 кг (22,7 моля) ацетальдегида и охлаждают его до температуры ниже 5 °С. В течение 20 мин к нему при перемешивании прикапывают при 4—5 °С 25 мл 10%-ного раствора едкого натра. После перемешивания в течение 1 ч раствор слегка подкисляют винной кислотой. Для удаления тартрата натрия смесь фильтруют, добавляя для облегчения фильтрования серный эфир. Фильтрат упаривают в вакууме при очень постепенном подъеме температуры в бане. Ацетальдегид и альдоль медленно перегоняются вместе, при этом смешанный циклический ацеталь (альдоксан) ацетальдегида и альдоля медленно разлагается. При повторной перегонке получают ~500 г (50%) альдоля с т. кип. 72 °С/12 мм рт. ст. Альдоль следует перегонять непосредственно перед употреблением, так как при стоянии он димеризуется до паральдоля.

б. Неопентилгликоль

Впервые неопентилгликоль был синтезирован [94] в 1894 г. альдольной конденсацией изомасляного альдегида и формальдегида с последующей перекрестной реакцией Канниццаро, причем этот метод и в настоящее время не утратил практического значения.

$$CH_3CH(CH_3)CHO + HCHO \rightarrow CH_3C(CH_3)(CH_2OH)CHO$$

$$CH_3C(CH_3)(CH_2OH)CHO + HCHO + H_2O \rightarrow CH_3C(CH_3)(CH_2OH)CH_2OH + HCOOH$$

Хорошая лабораторная методика получения неопентилгликоля приведена в «Органических синтезах» [95].

в. 2,2,4-Триметилпентандиол-1,3

Триметилпентандиол, называемый также октилгликолем, был описан [96] еще в 1883 г., строение его было доказано [97] в 1896 г., однако промышленное производство началось сравнительно недавно. В ряде последующих работ [98—100] триметилпентандиол и его моноизомасляный эфир получали обработкой изомасляного альдегида щелочью. Хейджмайер и Райт [101] исследовали влияние различных факторов на выход в реакции свободного диола, его моноизобутирата и диизобутирата. Как было ими найдено, в оптимальных условиях выход моноизобутирата приближается к 90%.

$$2CH_3CH(CH_3)CHO \rightarrow CH_3CH(CH_3)CHOHC(CH_3)(CH_3)CHO$$

$$CH_3CH(CH_3)CHOHC(CH_3)(CH_3)CHO + CH_3CH(CH_3)CHO \rightarrow CH_3CH(CH_3)CHOHC(CH_3)(CH_3)CH_2OOCCH(CH_3)CH_3$$

Моноизобутират образуется в результате этерификации диола изомасляной кислотой, одного из продуктов реакции Канниццаро, или непосредственно в результате перегруппировки Тищенко — Кляйзена. Такая

смесь, основным компонентом которой является моноэфир, выпускается фирмой Eastman Kodak.

Свободный диол с высоким выходом лучше всего получать двухстадийной реакцией [102] с образованием на первой стадии альдоля (во избежание реакций диспропорционирования эту стадию проводят при низких температурах) с последующим гидрированием его на никелевом катализаторе.

2. ГИДРИРОВАНИЕ И ВОССТАНОВЛЕНИЕ

β-Диолы получают гидрированием ряда различных бифункциональных соединений.

Выше уже говорилось, что разработано несколько промышленных процессов, в основу которых положено восстановление 3-оксиальдегидов, получающихся альдольной конденсацией. Важный в практическом отношении 3-оксипропионовый альдегид, из которого получают триметиленгликоль [103, 104], синтезируют гидратацией акролеина. β-Диолы можно получить также гидрированием β-кетоспиртов, например 4-оксибутанона-2 [105].

Гидроксильные группы, находящиеся в β-положении к карбонильной группе, отличаются очень высокой подвижностью, поэтому часто процесс гидрирования сопровождается дегидратацией или восстановлением, при этом образуется ряд побочных продуктов, например спирты. Чтобы избежать этого, применяют такие химические восстановители, как амальгама алюминия [106] или литийалюминийгидрид [107], однако предпочтение все же отдается каталитическому гидрированию при сравнительно низких температурах. В методике, которая приведена ниже, используется окись платины, активированная хлористым железом [108]. При восстановлении кетонов активатор уже не нужен. Хотя рутений является лучшим катализатором, чем платина, он не применяется широко в этом процессе.

К раствору 17,6 г (0,20 моля) альдоля в 50 мл 95%-ного этанола добавляют 0,5 мл и 0,2 моля раствора хлористого железа и 0,1725 г платинового катализатора. Гидрирование проводят в качающемся автоклаве при комнатной температуре и давлении водорода 3 атм, за 2 ч расход водорода достигает 93% теоретического. При последующей вакуум-перегонке получают 14,4 г (80%) бутандиола-1,3 с т. кип. 103—104 °C/8 мм рт. ст.

β-Диолы можно синтезировать также восстановлением эфиров под давлением при высоких температурах в присутствии хромита меди как катализатора [109]. Так, диэтилмалонат дает триметиленгликоль. В процессе восстановления ацетоуксусного эфира до бутандиола-1,3 одновременно идет восстановление сложноэфирных и карбонильных групп

$$C_2H_5OOCCH_2COOC_2H_5 \longrightarrow HOCH_2CH_2CH_2OH,$$

$$CH_3COCH_2COOC_2H_5 \longrightarrow CH_3CHOHCH_2CH_2OH.$$

При восстановлении сахаров наряду с другими веществами образуется триметиленгликоль [100, 111].

3. РЕАКЦИЯ ПРИНСА

Под влиянием кислотных катализаторов формальдегид в водных растворах перекрестно присоединяется к двойной связи в виде метиленгликоля. Образующийся β-гликоль часто реагирует с другой молекулой формальдегида с образованием циклического формаля (1,3-диоксана). В промышленности бутандиол-1,3 раньше получали конденсацией формальдегида с пропиленом. При этом, кроме бутандиола-1,3, выход которого был низок, с высоким выходом шло образование 4-метил-1,3-диоксана [112].

Последующий гидролиз его давал дополнительное количество бутандиола-1,3 [113]

$$CH_3CH{=}CH_2 + HOCH_2OH \longrightarrow CH_3\underset{|}{\overset{OH}{C}}H-\overset{CH_2OH}{CH_2}$$

$$CH_3\overset{OH}{C}H-\overset{CH_2OH}{CH_2} + HCHO \rightleftarrows \text{цикл: } CH_3CH-CH_2,\ O\ \ CH_2,\ CH_2-O$$

4. ДРУГИЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА

К числу способов синтеза β-диолов, утративших в настоящее время большое значение, относится и омыление различных функциональных групп — способ, которым в свое время некоторые β-диолы были получены в первый раз. Например, триметиленгликоль впервые был синтезирован омылением диацетата, продукта взаимодействия 1,3-дибромпропана с ацетатом калия [114]. Этот же гликоль можно получить омылением непосредственно дигалогенида [115]. Точно так же в результате одностадийного омыления 1,3-дихлорбутана [116] или диацетата [117] образуется бутандиол-1,3

$$-\underset{X}{C}-C-\underset{X}{C}-C- \nearrow -\underset{OAc}{C}-C-\underset{OAc}{C}-C- \searrow ; \quad -\underset{X}{C}-C-\underset{X}{C}-C- \longrightarrow -\underset{OH}{C}-C-\underset{OH}{C}-C-$$

β-Гликоли синтезировали также гидролизом β-окисей [118] и таких простых эфиров, как дитриметиленгликоль [119].

Кроме бутандиола-1,4, являющегося основным продуктом (65%) гидроборирования бутадиена-1,3, с выходом 31% образуется бутандиол-1,3 [120]. Обработка аллена диборaном дает триметиленгликоль [121, 122]. Триметиленгликоль, являющийся составной частью глицериновых растворов, образующихся из прогорклых жиров, можно получить ферментативным гидролизом глицерина [123]. Оптически активный бутандиол-1,3 образуется в результате биологического восстановления альдоля некоторыми дрожжами [124]. Триметиленгликоль получается также дехлорированием β-монохлоргидрина глицерина амальгамой натрия [125].

В. γ-Диолы и высшие гликоли

В γ-диолах и высших гликолях гидроксильные группы практически ведут себя независимо друг от друга, исключение составляют реакции циклизации. Восстановление таких функциональных групп, как карбонильные или сложноэфирные, обычно идет гладко. Длинноцепочечные диолы хорошо получаются следующими методами: γ-диолы легко образуются по реакции этинилирования, а δ-диолы — восстановлением алкоксидигидропиранов.

1. ВОССТАНОВЛЕНИЕ

Все методы синтеза γ-диолов и высших гликолей, имеющие значение в настоящее время, основаны на реакциях восстановления, среди них наиболее часто применяется каталитическое гидрирование, с помощью которого вводят гидроксильные группы или изменяют строение основного скелета молекулы, в последнем случае гидроксильные группы образуются как-то иначе.

а. Получение бутандиола-1,4 из бутиндиола-1,4

Уникальные возможности для синтеза γ-диолов представляет этинилирование, присоединение ацетилена к карбонильной двойной связи. При реакции ацетилена с одной молекулой альдегида или кетона получается ацетиленовый спирт, а с двумя молекулами указанных соединений — ацетиленгликоль

$$HC \equiv CH + RCOR' \longrightarrow HC \equiv C\overset{R}{\underset{R'}{C}}OH$$

$$HC \equiv \overset{R}{\underset{R'}{C}}OH + RCOR' \longrightarrow HO\overset{R}{\underset{R'}{C}}C \equiv C\overset{R}{\underset{R'}{C}}OH$$

При этинилировании кетонов, которое обычно проводится в присутствии щелочных катализаторов, образуются третичные спирты и гликоли, мало использующиеся в синтезе поликонденсационных полимеров [126]. Этинилирование различных альдегидов, за исключением формальдегида, также чаще всего проводят в присутствии щелочных катализаторов или ацетиленида меди; реакция идет с низкой скоростью, причем в основном получается не гликоль, а спирт [127].

Синтез бутиндиола-1,4 реакцией ацетилена и формальдегида положен в основу важного промышленного процесса. Ацетилен, разбавленный азотом, и водный формальдегид пропускают при 110 °С и давлении 5 атм над катализатором, ацетиленидом меди на носителе. Основным продуктом реакции является бутиндиол, загрязненный примесью пропаргилового спирта.

Еще в 1910 г. Леспье [128] описал синтез бутандиола каталитическим гидрированием бутиндиола-1,4 на катализаторе (платиновой черни). Спустя много лет, после того как был разработан промышленный метод получения бутиндиола из ацетилена и формальдегида, гидрирование бутиндиола-1,4 превратилось в промышленный источник бутандиола-1,4. Разработано много технологических схем последнего процесса. Реппе [129], в частности, предлагает следующий способ.

Бутиндиол в виде 30%-ного водного раствора гидрируют водородом при 40 –60 °С и давлении 210 атм на никеле Ренея. После отделения катализатора фильтрацией раствор перегоняют, получая с практически количественным выходом бутандиол, т. кип. 106 °С/0,7 мм рт. ст.

$$HOCH_2C \equiv CCH_2OH + 2H_2 \longrightarrow HOCH_2CH_2CH_2CH_2OH.$$

б. Получение пентандиола-1,5 из 2-алкокси-3,4-дигидро-2Н-пиранов

Общим методом получения 1,5-диолов является гидролиз и восстановление 2-алкокси-3,4-дигидро-2Н-пиранов, положенный в основу применяющегося в настоящее время промышленного способа производства пентандиола-1,5.

Простые виниловые эфиры очень легко реагируют с α,β-ненасыщенными карбонильными соединениями, формально эта реакция похожа на реакцию Дильса — Альдера [131]

$$CH_2{=}CH{-}CH{=}O + CH_2{=}CH{-}OR \longrightarrow \text{2-алкокси-3,4-дигидро-2H-пиран (цикл с O и OR)}$$

Процесс проводят при нагревании реагентов в автоклаве в присутствии небольших добавок (0,1—1,0%) гидрохинона как ингибитора полимеризации. Например, нагреванием 1,35 моля метилвинилового эфира и 1 моля акролеина в течение 12 ч при 135 °С получают с выходом 81% 2-метокси-3,4-дигидро-2Н-пиран. Подобно этому, при реакции этилвинилового эфира и пропионового альдегида образуется 2-этокси-4-метильный аналог с выходом 87%, а из этилвинилового эфира и метилвинилкетона — 2-этокси-6-метильный аналог с 50%-ным выходом.

1,5-Диолы можно получать, гидролизуя дигидропиран с последующим гидрированием продукта гидролиза или совмещая гидролиз и гидрирование в одном процессе. Ниже приведены методики, иллюстрирующие оба типа процессов [132].

1. Получение 3-метилпентандиола-1,5 (двухстадийный процесс). Смесь 425 г (3,32 моля) 2-метокси-4-метил-3,4-дигидро-2Н-пирана, 800 мл воды и 30 мл концентрированной соляной кислоты перемешивают в течение 2 ч при 25—40 °С до образования однородной массы. После нейтрализации бикарбонатом натрия смесь гидрируют в течение 4 ч при 125 °С и давлении 115 атм на никеле Ренея (50 г). Катализатор отфильтровывают, а фильтрат перегоняют в вакууме. Выход 3-метилпентандиола-1,5 с т. кип. 134—137 °С/6 мм рт. ст. составляет 357 г (91%).

2. Получение пентандиола-1,5 (одностадийный процесс). Смесь 325 г (2,85 моля) 2-метокси-3,4-дигидро-2Н-пирана и 100 мл воды гидрируют водородом в течение 7,5 ч при 175 °С и давлении 140 атм в присутствии как катализатора 40 г хромита меди. После фильтрации и разгонки получают 257 г (87%) пентандиола-1,5 с т. кип. 145—147 °С/17 мм рт. ст.

в. Восстановление производных карбоновых кислот

В лабораторной практике диолы удобно получать восстановлением дикарбоновых кислот и их производных, особенно эфиров. Для восстановления указанных соединений используют ряд способов. В их числе восстановление алкоголятом натрия, литийалюминийгидридом, а также каталитическое гидрирование. Промышленное значение имеет наиболее дешевый каталитический способ, причем даже в лаборатории предпочитают применять этот метод, так как при восстановлении специальными агентами образуется большое количество солей, очистка от которых сопряжена со значительными трудностями. Химические же способы в основном используются для селективного восстановления (например, превращения ненасыщенных эфиров в ненасыщенные спирты), которое трудно однозначно провести каталитически.

1. Восстановление натрием в спирте. Еще в 1903 г. Буве и Блан [133] синтезировали гександиол восстановлением диэтиладипината натрием в спирте. Эту реакцию часто применяли для получения длинноцепочечных гликолей

$$RCOOR' + 4Na + 2R''OH \longrightarrow RCH_2ONa + R'ONa + 2R''ONa.$$

Диолы образуются при восстановлении не только диэфиров, но и оксиэфиров [134].

Ниже приведена краткая методика восстановления диэтилсебацината до декандиола-1,10 [135].

Раствор 65 г (0,25 моля) диэтилсебацината в 800 мл безводного этанола обрабатывают 70 г (3,0 г-ат) натрия, нарезанного большими кусочками. Во избежание слишком бурного протекания реакции смесь охлаждают, а после того как скорость процесса становится нормальной, смесь кипятят до тех пор, пока весь натрий не перейдет в раствор. Добавляют воду и отгоняют этанол. Органическую фракцию вместе с остатком, полученным после

упаривания бензола, применявшимся для экстракции водной фазы, перекристаллизовывают из смеси спирта с бензолом, получая 32—33 г (73—75%) декандиола-1,10 с т. пл. 72—74 °С.

Использование этой методики для синтеза α,ω-гликолей из эфиров других дикарбоновых кислот дало следующие результаты:

Число атомов углерода	*Выход, %*
7	88
9	71
11	57
13	88
14	61
18	54

2. Восстановление литийалюминийгидридом. Растворы литийалюминийгидрида в простых эфирах находят широкое применение для восстановления карбоновых кислот и их производных до спиртов. Реакция идет обычно с высоким выходом. Например, из диэтиладипината и себациновой кислоты образуются с выходом 83% гександиол [136] и с выходом 97% декандиол [137]

$$4RCOOH + 3LiAlH_4 \longrightarrow (RCH_2O)_4LiAl + 2LiAlO_2 + 4H_2,$$
$$2RCOOR' + LiAlH_4 \longrightarrow (RCH_2O)_2(R'O)_2LiAl,$$
$$(RCH_2O)_2(R'O)_2LiAl + 2H_2O \longrightarrow 2RCH_2OH + 2R'OH + LiAlO_2.$$

3. Каталитическое гидрирование. Каталитическое гидрирование сложных эфиров является общим способом синтеза диолов. Наиболее часто в качестве катализатора применяют хромит меди, значительно реже используются никелевые и кобальтовые катализаторы [109].

Ниже приведена типичная методика гидрирования [138].

Суспензию 20 г хромита меди в 252 г (1,25 моля) диэтиладипината гидрируют при 255 °С и избыточном давлении 140—210 атм до прекращения поглощения водорода (6—12 ч). После охлаждения и снижения давления до нормального катализатор отфильтровывают. К фильтрату добавляют 50 мл 40%-ного едкого натра и для омыления эфиров кипятят реакционную смесь в течение 2 ч. Низкокипящие спирты удаляют отгонкой при нагревании бани до 95 °С. Водный остаток тщательно экстрагируют бензолом или эфиром, после чего экстракт разгоняют. Получают 125—132 г (85—90%) гександиола-1,6 с т. пл. 41—42 °С и т. кип. 143—144 °С/4 мм рт. ст.

Как правило, попытки восстановления неэтерифицированных дикарбоновых кислот были мало удачными. Однако, по патентным данным [139], гидрирование дикарбоновых кислот до диолов идет с высоким выходом при использовании таких катализаторов, как гранулированные кобальт или никель, получающиеся восстановлением их окисей. С выходом до 50% диолы образуются при восстановлении дикарбоновых кислот на рутениевых катализаторах [64].

г. Другие реакции гидрирования

Длинноцепочечные α,ω-диолы получают восстановлением различных бифункциональных или циклических соединений. Например, гександиол-1,6 можно синтезировать каталитическим гидрированием капролактона [140], 2-оксиметилтетрагидропирана [141], 2,5-оксиметилтетрагидрофурана [142], 5-оксиметилфурфурола [143] или димера акролеина (3,4-дигидро-2Н-пиран-2-карбоксальдегида) [144]. Подобно этому, при гидролизе дигидропирана образуется 5-оксивалеральдегид, гидрированием которого можно получить пентандиол [145], этот же диол получают присоединением формальдегида к кротоновому альдегиду с последующим гидрированием образующегося 5-оксипентен-2-аля-1 [146]. Пентандиол-1,5 образуется вместе с другими

продуктами при гидрировании различных производных фурана, и в том числе фурфурола [147] и фурилового спирта [148]. Гидрирование тетрагидрофурилового спирта, которое описано в «Синтезах органических препаратов» [149], дает 40—47%-ный выход диола, причем около 20% исходного спирта удается регенерировать.

Пентандиол-1,5 получается при восстановлении эфиров 2,5-дикарбоксиглутаровой кислоты и 2-ацетилглутаровой кислоты [150].

2. ДРУГИЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА

γ-Диолы и другие высшие диолы, гидроксильные группы которых находятся на большом расстоянии друг от друга и поэтому ведут себя независимо, можно получать любыми методами, применяющимися для синтеза спиртов. Общим способом синтеза гликолей раньше было прямое омыление дигалогенидов [151, 152] или полученных из них ацетатов [153, 154]. Сходным с этим способом является гидролиз соответствующих простых эфиров [155]. Пентандиол получают обработкой пентаметилендиамина азотистой кислотой [156], а при действии кислоты на N,N′-динитро-1,4-тетраметилендиамин выделяют бутандиол [157].

При гидроборировании диенов с хорошим выходом образуются не отдельные диолы, а их смесь. Окислением полимера на основе диборана и бутадиена-1,3 перекисью водорода в щелочной среде получают с выходом 65—80% смесь, содержащую 65% бутандиола-1,4, а остаток в основном состоит из бутандиола-1,3 со следами 1,2-изомера [120]. Аналогично этому пентадиен-1,4 дает смесь диолов, содержащую 62% пентандиола-1,4 и 35% пентандиола-1,5.

Бутандиол-1,4 получают обработкой этиленхлоргидрина избытком медного порошка в присутствии амина как катализатора [158]. Гександиол-1,6 является одним из продуктов взаимодействия бутадиена с окисью углерода, формальдегидом и водородом в присутствии соответствующего катализатора [159].

Г. Циклоалифатические диолы

Все циклоалифатические диолы, которые могут представлять интерес в качестве мономеров для поликонденсации, получают восстановлением ароматических соединений или алициклических дионов. В результате образуются смеси *цис*- и *транс*-диолов, причем выделение отдельных изомеров сопряжено со значительными трудностями. К счастью, в поликонденсации часто возможно применять смеси диолов, не разделяя их на изомеры.

1. ГИДРИРОВАНИЕ И ВОССТАНОВЛЕНИЕ

Каждый из трех основных классов циклоалифатических диолов получают гидрированием соответствующих типов органических соединений: циклогександиолы — из ароматических дифенолов, диоксиметилциклогексаны — из производных ароматических дикарбоновых кислот, а циклобутандиолы — из циклобутандионов.

а. Получение циклогександиолов из ароматических дифенолов

В 1908 г. Сабатье и Майле [160] получили каталитическим гидрированием гидрохинона и резорцина на никелевом катализаторе циклогександиол-1,4 и циклогександиол-1,3 соответственно. Хотя было показано, что другие металлические катализаторы, например родий [161], более эффективны,

никелевые катализаторы и поныне широко используются в процессе гидрирования

Смесь изомерных циклогександиолов-1,4 образуется практически с количественным выходом гидрированием гидрохинона в присутствии никеля на кизельгуре или никеля Ренея, причем количество катализатора составляет 10% веса дифенола [162—164]. Реакцию проводят в этаноле или метаноле как растворителях или вообще без растворителя в интервале температур 130—200 °С при избыточном давлении 70—140 кгс/см^2. Продукт гидрирования можно растворить в низкокипящем спирте или кипящем ацетоне и отфильтровать от катализатора. В результате перегонки с воздушным холодильником получают смесь диолов с т. кип. 148—149 °С/10 мм рт. ст. (172—175 °С/42 мм рт. ст.). Такую смесь, имеющую т. пл. 97—100 °С и содержащую примерно равное количество *цис-* и *транс*-изомеров, можно использовать в качестве исходного вещества для синтеза полимеров.

В основу разделения изомеров положена перекристаллизация их диацетатов, реже тритиловых эфиров или бисхлорформиатов. При кристаллизации вначале выпадает чистый, более высокоплавкий *транс*-диацетат с т. пл. 104,5° С, после гидролиза из него получают *транс*-диол с т. пл. 143 °С. Более низкоплавкий *цис*-диацетат кристаллизуется, как правило, с включениями *транс*-диацетата, поэтому изомер, который в ранних работах принимали за *цис*-диацетат, на самом деле представляет эвтектическую смесь, содержащую значительные количества *транс*-формы. Так называемый *цис*-диол эвтектической смеси плавится при температуре около 102 °С [165]. В двух работах приводятся фазовые диаграммы смесей *цис-* и *транс*-циклогександиола-1,4, однако данные эти плохо согласуются между собой. Согласно первой, весьма простой диаграмме, *цис*-диол плавится при 107 °С, *транс*-диол — при 142 °С, а эвтектическая смесь, содержащая 58% *транс*-диола, имеет т. пл. 97 °С [164]. Вторая фазовая диаграмма более сложна; она характеризуется несколькими экстремумами: температурой 112 °С, соответствующей плавлению чистого *цис*-диола, точкой эвтектики (102 °С), отвечающей содержанию в смеси 16% *транс*-диола, точкой перегиба при 105 °С, где содержание *транс*-диола равно 50%, и, наконец, температурой до 143 °С (т. пл. чистого *транс*-диола) [163]. Различие в характере диаграмм объясняют тем, что чистый *цис*-циклогександиол-1,4 обнаруживает при 101,4 °С переход до жидкого кристалла и плавится при 112—113 °С [166]. Позднее [167] путем сложной очистки был выделен чистый цис-циклогександиол-1,4, имеющий т. пл. 112,4—112,8 °С, что является определенным подтверждением правильности второй фазовой диаграммы. В лаборатории чистый *транс*-диол получают кристаллизацией диацетата с последующим гидролизом [164] или реакцией эфирного обмена [166]. Наиболее простой способ выделения чистого *цис*-изомера — перекристаллизация и последующий гидролиз его тритилового эфира [163].

б. Получение диоксиметилциклогексанов из эфиров ароматических дикарбоновых кислот

Выпускаемый промышленностью 1,4-диоксиметилциклогексан получают, по-видимому, двухстадийным гидрированием диметилтерефталата: сначала бензольное ядро гидрируют над никелем или палладием, а потом карбометоксигруппы восстанавливают на хромите меди [168, 169]

$$\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOCH}_3)_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{10}(\text{COOCH}_3)_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{10}(\text{CH}_2\text{OH})_2$$

Наиболее хорошие результаты удается получить, если предварительно хромит меди тщательно экстрагировать водой [170]. Выход 1,4-диоксиметилциклогексана достигает 97%.

Хотя в результате гидрирования диметилтерефталата до алициклического диэфира образуется смесь изомеров, содержащая преимущественно *цис*-изомер, смесь изомерных диолов обогащена уже *транс*-изомером. Раньше считали [171], что гидрирование на хромите меди не влияет на соотношение *цис-транс*-изомеров диэфиров 1,4-диоксиметилциклогексана, а изомеризация идет на самих эфирах, что и обусловливает образование после гидрирования главным образом *транс*-диола. Позднее ученые пришли к выводу [172], что только *транс*-изомер при гидрировании не изомеризуется, тогда как при гидрировании *цис*-изомера имеет место равновесная изомеризация, что и дает смесь с 60—70%-ным содержанием *транс*-1,4-диоксиметилциклогексана. И наконец, совсем недавно было обнаружено [173], что при использовании диэфиров как *цис*-, так и *транс*-1,4-циклогександикарбоновой кислоты образуется одна и та же смесь изомеров, в которой содержится около 70% *транс*-1,4-диоксиметилциклогексана [173]. Следует также отметить, что циклогександиол-1,4, выпускаемый промышленностью, представляет собой смесь около 70% *транс*- и 30% *цис*-диолов. Чистый *транс*-изомер выделяют из смеси перекристаллизацией. Остающиеся в смеси диолы можно вновь довести до равновесного состояния (нагреванием со щелочными реагентами), после чего путем перекристаллизации получить дополнительное количество *транс*-изомера [174].

Малоуспешными оказались попытки синтеза 1,2-диоксиметилциклогексана каталитическим гидрированием. Несколько лучшие результаты по сравнению с одностадийным методом дает двухстадийное гидрирование, однако в обоих случаях основным продуктом реакции является 1-оксиметил-2-метилциклогексан [175, 176].

$$\text{C}_6\text{H}_{10}(\text{COOR})_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{10}(\text{CH}_2\text{OH})_2 + \text{C}_6\text{H}_{10}(\text{CH}_2\text{OH})(\text{CH}_3) + \text{C}_6\text{H}_{10}(\text{CH}_3)_2$$

основной продукт (70—94%)

1,2-Диоксиметилциклогексан был получен с выходом 68% восстановлением эфиров 1,2-циклогександикарбоновой кислоты натрием в спирте и с выходом 94% при восстановлении таких эфиров литийалюминийгидридом [177]. При этом восстановление натрием и спиртом сопровождается *цис-транс*-изомеризацией, восстановление же гидридом протекает с сохранением

конфигурации. 1,3-Диоксиметилциклогексан [178] и 1,4-диоксиметилциклогексан [179] также получаются с высоким выходом при восстановлении эфиров циклогександикарбоновых кислот литийалюминийгидридом.

в. Получение циклобутандиолов из циклобутандионов

При стоянии особенно при повышенных температурах кетены самопроизвольно полимеризуются. Для самого кетена характерна несимметричная димеризация с присоединением карбонила к олефиновой двойной связи, замещенные кетены димеризуются симметричным образом по олефиновым связям

$$2CH_2{=}C{=}O \rightarrow \begin{array}{ccc} CH_2{=}C & \text{—} & O \\ | & & | \\ CH_2 & \text{—} & C{=}O \end{array}$$

$$R_2C{=}C{=}O \rightarrow \text{2,2,4,4-}R_4\text{-циклобутандион-1,3}$$

Образующие циклобутандиолы-1,3 можно использовать в качестве исходных веществ в синтезе циклических диолов, один из таких диолов — 2,2,4,4-тетраметилциклобутандиол-1,3 — в последние годы стал доступным веществом.

Диметилкетен получают различными способами, причем одни из них дают непосредственно димер, тогда как другие реакции приводят к образованию кетена, который можно димеризовать при нагревании. Промышленное значение имеет пиролиз изомасляного ангидрида. Кратковременное нагревание этого ангидрида при 625 °С и суммарном давлении 25 мм рт. ст. приводит к 80%-ной конверсии с образованием кетена, выход 95% [180].

$$[(CH_3)_2CHCO]_2O \rightarrow (CH_3)_2C{=}C{=}O$$

Препаративную ценность имеют и другие способы получения диметилкетена и среди них — бромирование изомасляной кислоты с последующим дебромированием, которое протекает с выходом 46—54% по схеме [181]

$$(CH_3)_2CHCOOH + Br_2 \xrightarrow{\text{давление}} (CH_3)_2CBrCOBr \xrightarrow{Zn} (CH_3)_2C{=}C{=}O$$

При обработке хлорангидрида изомасляной кислоты триэтиламином получается димер с выходом 57% [182]

$$(CH_3)_2CHCOCl + (C_2H_5)_3N \rightarrow [(CH_3)_2C{=}C{=}O] \rightarrow \text{2,2,4,4-тетраметилциклобутандион-1,3}$$

Димер образуется с выходом 80—90% при нагревании диметилмалонового ангидрида в автоклаве при 120 °C [183]

$$(CH_3)_2C(CO)_2O \rightarrow [(CH_3)_2C{=}C{=}O] \rightarrow \text{2,2,4,4-тетраметилциклобутан-1,3-дион}$$

Гидрирование тетраметилбутандиона можно проводить водородом при 125 °C и давлении 70—105 атм на рутении, нанесенном на углерод [184, 185], или при использовании в качестве катализатора никеля на кизельгуре при 130 °C и давлении 52,5 атм [186]. В обоих случаях выход превышает 90%, причем образуется смесь *цис*- и *транс*-диолов (50 : 50). Изомеры разделяют кристаллизацией диформиатов с последующей переэтерификацией этанолом. Температура плавления *цис*-изомера 162,5—163,5 °C, *транс*-изомера 148 °C.

Восстановление дионов, являющееся основным способом получения циклобутандиолов, применимо также для синтеза других циклических диолов. Например, циклогександиол-1,4 был впервые синтезирован восстановлением циклогександиона-1,4 [165].

2. ДРУГИЕ СПОСОБЫ СИНТЕЗА

Хотя известно, что гидрирование пирокатехина в различных условиях приводит к циклогександиолу-1,2, значительно более привлекательным выглядит синтез последнего гидроксилированием циклогексена, которое впервые было осуществлено с использованием перманганата калия еще в 1898 г [187]. В «Синтезах органических препаратов» [188] приведена хорошая методика гидроксилирования с использованием водного раствора перекиси водорода и муравьиной кислоты

$$\text{циклогексен} + H_2O_2 \xrightarrow[H_2O]{HCOOH} \text{циклогександиол-1,2}$$

Как уже отмечалось, при каталитическом гидрировании эфиров 1,2-циклогександикарбоновых кислот происходит слишком сильное восстановление, сопровождающееся ликвидацией гидроксильных групп. Поэтому при синтезе 1,2-диоксиметилциклогексана из фталевого эфира последний сначала гидрируют до циклоалифатического диэфира (например, на никеле Ренея при 170 °C), который затем восстанавливают до диола натрием и спиртом [189] либо литийалюминийгидридом [190]

$$C_6H_4(COOR)_2 \xrightarrow[\text{катализатор}]{H_2} C_6H_{10}(COOR)_2 \xrightarrow[\text{восстановление}]{\text{химическое}} C_6H_{10}(CH_2OH)_2$$

В отличие от 1,2-, 1,3- и 1,4-изомеров 1,1-диоксиметилциклогексан нельзя получить восстановлением соответствующего ароматического производного. Наилучшим способом его синтеза является альдольная конденсация циклогексанкарбоксальдегида и формальдегида с последующей перекрестной реакцией Канниццаро [191] или с применением соответствующего циклогексенового производного, а затем одновременное восстановле-

ние двойной связи и альдегидной группы [192]

$$C_6H_{11}CHO + HCHO \longrightarrow C_6H_{10}(CHO)(CH_2OH) \longrightarrow C_6H_{10}(CH_2OH)_2$$

Д. Арилалифатические диолы

Наиболее важный класс арилалифатических диолов — ксилиленгликоли, среди них особое внимание привлекает как мономер *п*-ксилилен-α,α′-гликоль. В течение последних нескольких лет его выпускают на полупромышленных установках. Ксилиленгликоли получают двумя основными способами: химическим или электролитическим восстановлением производных ароматических дикарбоновых кислот, а также галогенированием ксилолов в боковую цепь с последующим гидролизом

$$C_6H_4(COOR)_2 \longrightarrow C_6H_4(CH_2OH)_2$$

$$C_6H_4(CH_3)_2 \longrightarrow C_6H_4(CH_2X)_2 \longrightarrow C_6H_4(CH_2OH)_2$$

При каталитическом восстановлении ароматических диэфиров расщепление идет в основном до метильных, а не до метилольных групп [175]. Окисление ксилолов воздухом, катализируемое *трет*-алкилборатами, приводит к образованию α,α′-ксилиленгликолей в смеси с другими продуктами [193].

о-Ксилиленгликоль получается с выходом 87% при восстановлении фталевого ангидрида литийалюминийгидридом, восстановление протекает более полно при использовании других производных [136]. *п*-Ксилиленгликоль получают с выходом 72,5% восстановлением диметилтерефталата боргидридом натрия в присутствии хлористого алюминия [194]. Для восстановления фталатов применяется также амальгама натрия в спирте [195].

Наибольшее практическое значение имеет способ получения ксилиленгликолей хлорированием гликолей с последующим гидролизом. Описан также процесс селективного хлорирования ксилолов с разделением и очисткой α,α′-дихлорксилолов [196]. В лабораторной практике хлорированию предпочитают препаративно более простое бромирование. В «Синтезах органических препаратов» [197] приведена методика бромирования *о*-ксилола под действием УФ-облучения с выходом дибромксилолов 48—53%. Описано [198—200] также бромирование *м*- и *п*-ксилолов. Дигалогенксилолы гидролизуются под действием гидроокисей, карбонатов щелочных металлов и даже воды. Наибольшее распространение получила обработка ацетатами щелочных металлов с последующим гидролизом ацетатов, в результате которой выход ксилиленгликолей превышает 90% [201].

Е. Бисхлорформиаты

Единственным общим препаративным методом синтеза хлорформиатов является взаимодействие гидроксилсодержащих соединений с фосгеном

$$ROH + COCl_2 \longrightarrow ROCOCl + HCl.$$

Хотя диолы с гидроксильными группами, разделенными по крайней мере четырьмя атомами углерода, ведут себя как одноатомные спирты, при фосгенировании α- и β-диолов идет побочная реакция образования циклических пяти- и шестичленных карбонатов. Впервые бисхлорформиат был синтезирован [15] в 1925 г. при медленном прикапывании третичного амина как акцептора кислоты к неводному раствору 2 молей фосгена и 1 моля этиленгликоля или триметиленгликоля. Ранее [202, 203] при обработке этиленгликоля эквимолярным количеством фосгена получали только циклический этиленкарбонат. Описан [204] синтез бисхлорформиатов α-гликолей (не сопровождающийся реакцией циклизации) путем одновременного, но раздельного введения фосгена и диола в жидкий фосген, содержащий следы третичного амина как катализатора. Скорость добавления выбирается с таким расчетом, чтобы в реакторе всегда поддерживался очень большой избыток фосгена по отношению к диолу. В таких условиях получают с высоким выходом бисхлорформиат, содержащий очень небольшую примесь циклического карбоната. Недавно было показано [205], что практически чистый этиленбисхлорформиат образуется при проведении фосгенирования в среде эфира в присутствии как катализатора тетраметилмочевины. В одном из ранних патентов [206] описан способ синтеза бисхлорформиата неопентилгликоля путем медленного добавления раствора диола в циклическом простом эфире к раствору фосгена в том же растворителе при температуре 0 °С. При использовании в качестве растворителя диоксана или тетрагидрофурана выход бисхлорформиата достигал 90 и 89% соответственно, тогда как в бензоле и хлороформе в тех же условиях выход составлял только 25 и 21% соответственно. Бисхлорформиаты 1,2- и 1,3-гликолей можно очистить от циклических карбонатов многократной промывкой водой [204]. Лучшие результаты дает фракционная перегонка, которую во избежание разложения бисхлорформиатов ведут в вакууме при низких температурах.

Бисхлорформиаты гликолей, которые содержат гидроксильные группы, разделенные не менее чем четырьмя атомами углерода, получаются еще более простыми способами. Так, например, они образуются с высоким выходом без всякого катализатора при медленном добавлении гликоля к большому избытку жидкого фосгена [207] или к раствору фосгена в бензоле [208] при температурах не выше 25 °С. Как указывает Нортон [209], реакция циклогександиола-1,3 с фосгеном, которая обычно идет очень медленно, в ацетоне протекает значительно быстрее и с высоким выходом даже в отсутствие катализатора. Ниже приводятся примеры синтеза и очистки бисхлорформиатов. Все реакции с применением сильно токсичного фосгена необходимо проводить в вытяжном шкафу с хорошей тягой и соблюдать осторожность.

1. БИСХЛОРФОРМИАТ ЦИКЛОГЕКСАНДИОЛА-1,4 [210]

В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой и холодильником, охлаждаемым сухим льдом, загружают 116 г (1,0 моль) *цис-транс*-циклогександиола-1,4 и 100 мл бензола. К перемешиваемой дисперсии добавляют 200 мл (274 г, 2,77 моля) фосгена и продолжают перемешивание до образования прозрачного раствора. После испарения избытка фосгена и отгонки бензола получают кристаллический бисхлорформиат. Чистый *транс*-изомер можно получить путем растворения неочищенной смеси в одном объеме кипящего бензола. При охлаждении раствора до комнатной температуры выпадает чистый *транс*-изомер с температурой плавления 113—114 °С. Упариванием фильтрата можно выделить *цис*-изомер, плавящийся при 38—42 °С.

2. 2,2,4,4-ТЕТРАМЕТИЛ-1,3-ЦИКЛОБУТИЛБИСХЛОРФОРМИАТ [211]

К смеси 72 г (0,50 моля) 2,2,4,4-тетраметилциклобутандиола-1,3 и 300 мл сухого диоксана при перемешивании добавляют 216 г (2,18 моля) фосгена. Смесь осторожно кипятят с обратным холодильником, охлаждаемым сухим льдом, в течение 10 ч, после чего хлористый водород и избыток фосгена удаляют, пропуская ток сухого воздуха. После отгонки растворителя под вакуумом в роторном испарителе при 50 °С получают бисхлорформиат в виде белого кристаллического вещества, который после перекристаллизации из гексана плавится при 85—88 °С.

Описаны и другие способы синтеза хлорформиатов. При прямом хлорировании формиатов образуются эфиры хлоругольной кислоты, однако одновременно с этой реакцией обычно идет интенсивное хлорирование эфирных остатков [212]. Хлорформиаты получаются также при реакции спиртов с дифосгеном ($ClCOOCCl_3$) или трифосгеном ($CCl_3OCOOCCl_3$) [213, 214]. При присоединении фосгена к эпоксидной группе образуется 2-хлоралкилхлорформиат [215]. Алкилкарбонаты расщепляются пятихлористым фосфором на хлорформиаты и хлориды. Продуктом расщепления циклического карбоната является ω-хлоралкилхлорформиат [216].

IV. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

А. Источники данных

Константы, представленные в табл. 3.1—3.7, взяты из литературы, исключение составляет температура плавления триметиленгликоля, которая была определена в лаборатории автора. Данные по константам большинства гликолей, за исключением наиболее важных в практическом отношении гликолей, весьма немногочисленны и плохо согласуются друг с другом. Как правило, в тех случаях, когда нельзя считать ту или иную литературную константу наиболее достоверной, в таблице приводится средняя величина.

Б. Обсуждение табличных данных

За исключением точки плавления, остальные физические константы представляют собой простые аддитивные величины, которые закономерно зависят от структуры и молекулярного веса. С помощью имеющихся математических формул можно рассчитать температуры кипения, которые хорошо коррелируют с измеренными величинами [217]. Температура плавления зависит от большего числа факторов: известно, например, что некоторые циклические диолы имеют не одну кристаллическую модификацию.

Данные табл. 3.1 на первый взгляд подтверждают мысль, что точка плавления даже линейных α,ω-диолов зависит весьма произвольно от длины цепи. Однако при более глубоком рассмотрении становится очевидно, что имеет место зигзагообразное чередование температуры плавления: гликоли с четным числом углеродных атомов образуют ряд высокоплавких диолов, тогда как нечетночленные диолы являются более низкоплавкими соединениями. При возрастании длины цепи оба ряда постепенно сближаются.

Сравнение свойств изомерных бутандиолов (табл. 3.1 и 3.2) показывает, что точка кипения, плотность и показатель преломления возрастают с увеличением расстояния между гидроксильными группами. Неопентилгликоль и триметилпентандиол имеют весьма компактное строение; этим и объясня-

Таблица 3.1

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛИНЕЙНЫХ α, ω-ДИОЛОВ

Гликоль	Т. пл., °С	Т. кип., °С		d_4^{20}	n_D^{20}
		760 мм рт. ст.	10 мм рт. ст.		
Этиленгликоль	—13,0	197,7	89	1,109	1,4316
Триметиленгликоль	—25	214	104	1,054	1,4395
Бутандиол-1,4	20,1	229	118	1,019	1,4454
Пентандиол-1,5	—18	242	128	0,992	1,4498
Гександиол-1,6	42,8	250	135	—	—
Гептандиол-1,7	20	—	144	0,953	1,4570
Октанднол-1,8	62	—	152	—	—
Нонандиол-1,9	46	—	160	—	—
Декандиол-1,10	74	—	167	—	—
Ундекандиол-1,11	63	—	175	—	—
Додекандиол-1,12	84	—	183	—	—

Таблица 3.2

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДРУГИХ АЛИФАТИЧЕСКИХ ДИОЛОВ

Гликоль	Т. пл., °С	Т. кип., °С		d_4^{20}	n_D^{20}
		760 мм рт. ст.	10 мм рт. ст.		
Пропиленгликоль	—	187,3	85	1,036	1,4326
трео-Бутандиол-2,3	7	179	78	0,997	1,4315
эритро(*мезо*)-Бутандиол-2,3	34,4	182	82	0,999	1,4317
Бутандиол-1,2	—	190,5	96,5	1,002	1,4378
Бутандиол-1.3	—77	207,5	98	1,005	1,4412
Неопентилгликоль	130	207	160 (100 мм)	—	—
2,2,4-Триметилпентандиол-1,3	51,5	233	130	—	—

ется, что они кипят при более низкой температуре, чем соответствующие линейные изомеры. Вместе с тем, поскольку неопентилгликоль отличается высокой симметрией молекулы, плавится он при сравнительно высокой температуре.

Как видно из табл. 3.1 и 3.3, полиэтиленгликоли кипят приблизительно при тех же температурах, что и α,ω-диолы с той же длиной цепи, например

Таблица 3.3

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОЛИГОМЕРНЫХ ГЛИКОЛЕЙ

Гликоль	Т. пл., °С	Т. кип., °С		d_4^{20}	n_D^{20}
		760 мм рт. ст.	10 мм рт. ст.		
Диэтиленгликоль	—8	245	128	1,116	1,4472
Триэтиленгликоль	—7,2	287,4	162	1,123	1,4559
Тетраэтиленгликоль	—4,1	327	190	1,123	1,4598
Дипропиленгликоль [a]	—	232	116	1,023	1,4440

[a] Смесь изомеров.

диэтиленгликоль и пентандиол имеют очень близкие точки кипения. В ряду первых членов ряда полигликолей плотность и показатель преломления увеличиваются с ростом длины цепи.

У алициклических диолов дополнительные сложности вносит *цис*- и *транс*-изомерия. Как правило, циклические диолы — высокоплавкие соединения, причем температура плавления часто повышается с увеличением симметрии молекулы. Температура кипения возрастает по мере увеличения расстояния между гидроксильными группами (табл. 3.4).

Таблица 3.4

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦИКЛИЧЕСКИХ ГЛИКОЛЕЙ

Гликоль	Т. пл., °С	Т. кип., °С	
		760 мм рт. ст.	10 мм рт. ст.
цис-Циклогександиол-1,2	99,6 [а]	232	110
транс-Циклогександиол-1,2	104,4	236	113
цис-Циклогександиол-1,3	85,5	—	—
транс-Циклогександиол-1,3	115,5	—	—
Смесь циклогександиолов-1,3	—	240—245	130—135
цис-Циклогександиол-1,4	112,8 [б]	—	—
транс-Циклогександиол-1,4	143	—	—
Смесь циклогександиолов-1,4	—	247—252	140—145
1,1-Диоксиметилциклогексан	98,5	—	143—144
цис-1,2-Диоксиметилциклогексан	43,5 [в]	—	—
транс-1,2-Диоксиметилциклогексан	57 [в]	—	—
Смесь 1,2-диоксиметилциклогексаов	—	—	155
цис-1,3-Диоксиметилциклогексан	55	—	—
транс-1,3-Диоксиметилциклогексан [г]	—	—	—
цис-1,4-Диоксиметилциклогексан	43	—	165
транс 1,4-Диоксиметилциклогексан	67	—	167
цис-2,2,4,4-Тетраметилциклобутандиол-1,3	163,5	—	—
транс-2,2,4,4-Тетраметилциклобутандиол-1,3	148	—	—
Смесь 2,2,4,4-тетраметилциклобутандиолов-1,3	129—150	239—244	—
о-Ксилиленгликоль	66	—	—
м-Ксилиленгликоль	47	—	150—155
п-Ксилиленгликоль	119	—	—

[а] Переходы между тремя энантиотропными кристаллическими формами при 80,5 и 87,3 °С.

[б] Переход в жидкую кристаллическую фазу при 101,4 °С.

[в] Кроме указанных температур плавления *цис*- и *транс*-1,2-диоксиметилциклогексанов, в литературе есть также данные, что *цис*-соединение плавится при 49—50 °С, а *транс*-изомер (в двух кристаллических модификациях) — при 48,8 и 51,2 °С.

[г] Жидкость, n_D^{24} 1,4941.

Выше точки плавления гликоли представляют собой вязкие жидкости. Вязкость повышается с ростом длины цепи, причем эффект этот выражен более сильно при увеличении углеводородных цепей, чем простых поли-

Таблица 3.5

ВЯЗКОСТЬ И ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ

Гликоль	Вязкость при 20 °С, сП	Поверхностное натяжение при 20 °С, дин/см	Гликоль	Вязкость при 20 °С, сП	Поверхностное натяжение при 20 °С, дин/см
Этиленгликоль	20,9	48,4	Триметиленгликоль	39 [а]	—
Диэтиленгликоль	35	48,5 [а]	Бутандиол-1,3	65 [а]	37,8 [а]
Триэтиленгликоль	48	45,2	Бутандиол-1,4	72 [а]	—
Пропиленгликоль	56	36,5 [а]	Пентандиол-1,5	128	43,2

[а] При 25 °С.

эфирных сегментов. Хотя поверхностное натяжение у гликолей ниже, чем у воды, оно значительно выше, чем у большинства органических жидкостей. С ростом длины углеводородной цепи наблюдается лишь небольшое уменьшение поверхностного натяжения. Поверхностное натяжение у гликолей с одной вторичной гидроксильной группой ниже, чем у соответствующих дипервичных гликолей (табл. 3.5).

В. Растворимость гликолей

Все низшие алифатические гликоли вплоть до гександиола-1,6 смешиваются с водой при 25 °С, октандиол-1,8 умеренно растворим в воде, а растворимость в воде декандиола-1,10 уже очень низка. Растворимость в низших спиртах изменяется симбатно растворимости в воде, разница заключается лишь в том, что с увеличением длины цепи растворимость в спиртах ухудшается не столь резко. В органических растворителях проявляется та же тенденция: понижение растворимости с ростом длины цепи дипервичных линейных гликолей. При температурах, лежащих ниже точки плавления, растворимость, как правило, ниже у более высокоплавких гликолей. Гликоли, содержащие вторичную гидроксильную группу, характеризуются значительно лучшей растворимостью в большинстве растворителей по сравнению с дипервичными гликолями. Наличие разветвлений в цепи также способствует улучшению растворимости (табл. 3.6).

Таблица 3.6

РАСТВОРИМОСТЬ ГЛИКОЛЕЙ

Растворитель	Растворимость при 25 °С, г/100 г растворителя [a]				
	ЭГ	ДЭГ	ПГ	БД	ПД
Вода	Смешивается во всех отношениях	Смешивается во всех отношениях	Смешивается во всех отношениях	Смешивается во всех отношениях	Смешивается во всех отношениях
Этанол	То же	То же	То же	То же	То же
Ацетон	» »	» »	» »	» »	» »
Эфир	8,9	19,5	» »	3,1	6,0
Бензол	6,0	45,5	23,8	0,3	0,6
Четыреххлористый углерод	6,6	35,5	30,5	0,4	<0,1

[a] Принятые обозначения: ЭГ — этиленгликоль; ДЭГ — диэтиленгликоль; ПГ — пропиленгликоль; БД — бутандиол-1,4; ПД — пентандиол-1,5.

Циклоалифатические диолы различных типов по растворимости весьма близки друг другу: циклогександиолы и диоксиметилциклогексаны хорошо растворимы в воде, низших спиртах и ограниченно растворяются в таких ароматических углеводородах, как толуол, который часто применяется для их перекристаллизации. Ксилиленгликоли ведут себя подобно циклоалифатическим гликолям. Обычно низкоплавкие циклические диолы умеренно растворимы в серном эфире, ацетоне, хлорированных алифатических углеводородах, их более высокоплавкие изомеры растворяются еще значительно хуже.

Г. Физические свойства бисхлорформиатов

Бисхлорформиаты представляют собой бесцветные твердые кристаллические вещества или вязкие жидкости. Физические свойства наиболее важных представителей этого класса органических соединений приведены в табл. 3.7.

Таблица 3.7

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БИСХЛОРФОРМИАТОВ

Группа R в молекуле бисхлорформиата ClCOOROCOCl	Т. пл., °C	Т. кип., °C/мм рт. ст.	n_D^{25}	Т. пл. карбамата, °C	Литература
$(CH_2)_2$		109—14/24—25	1,4481	163—165	208
$(CH_2)_3$		130/28	1,4528	167—169,5	208
$(CH_2)_4$		96—97/4	1,4513	198,5—199,5	208
$(CH_2)_5$		114/3	1,4508	164—167	208
$(CH_2)_6$		119—120/3,5	1,4518	188,5—190	208
$(CH_2)_7$		129/3,5	1,4518	169—171	208
$(CH_2)_8$		107—10/0,1	1,4524	178—182	208
$(CH_2)_9$		127/0,2	1,4532	154,5—156	208
$(CH_2)_{10}$	—25	149—155/3		171,2	208
транс-1,4-C_6H_{10}	113,5—115				208
цис-1,4-C_6H_{10}	38—40				208
транс-1,4-$(CH_2)_2C_6H_{10}$	68—71				218
цис-1,4-$(CH_2)_2C_6H_{10}$	Жидкость				218
1,1-$(CH_2)_2C_6H_{10}$		110—113,5/5			206
2,2,2,4-$(CH_3)_4$-1,3-C_4H_2	85—88				211

V. АНАЛИТИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ

Количественный анализ гликолей основан, как правило, на этерификации их уксусным ангидридом

$$2(CH_3CO)_2O + HOROH \longrightarrow CH_3COOROCOCH_3 + 2CH_3COOH.$$

После гидролиза избытка ангидрида уксусную кислоту оттитровывают гидроокисью натрия. Вицинальные гликоли можно также определять окислением иодной кислотой

$$RCHOHCHOHR' + HIO_4 \longrightarrow RCHO + R'CHO + H_2O + HIO_3.$$

После окисления добавляют иодистый калий и выделяющийся иод оттитровывают раствором тиосульфата. Методики определения гидроксильных групп различными способами (в том числе и вышеуказанными) приведены в книге Сиггиа [219а]. Если гликоли содержат другие функциональные группы, то для количественного определения гликолей можно воспользоваться методами анализа этих групп, например, для ненасыщенных гликолей таким способом является бромирование.

Чистоту гликолей хорошо контролировать с помощью газовой хроматографии. В большинстве случаев методы ИК- и ПМР-спектроскопии недостаточно чувствительны для определения небольшого содержания примесей.

Газовая хроматография — хороший способ оценки чистоты и бисхлорформиатов. Сиггиа [219б] приводит методики определения хлористого водорода и свободной карбоновой кислоты в хлорангидридах кислот, в частности в бисхлорформиатах, потенциометрическим титрованием.

VI. ХРАНЕНИЕ, УСЛОВИЯ РАБОТЫ И ТОКСИЧНОСТЬ

А. Гликоли

Гликоли представляют собой стабильные вязкие жидкости или кристаллические твердые вещества. Они не обладают корродирующим действием, и даже наиболее низкокипящий из них пропиленгликоль (т. кип. 187,3 °С) имеет точку воспламенения 107 °С (открытая чашка). Гликоли, получаемые в промышленном производстве, разливают в емкости из малоуглеродистой стали. Длительно их хранят в контейнерах из нержавеющей стали, алюминия или стекла. Экономически более выгодным является использование емкостей, покрытых изнутри фенольными, эпоксифенольными или поливинилхлоридными смолами. Гликоли, применяющиеся в процессах, в которых допустимо лишь очень небольшое количество воды, хранят в атмосфере сухого азота.

В целом гликоли относятся к разряду малотоксичных веществ. Поскольку они имеют низкую упругость паров, то обычно при вдыхании при комнатной температуре не возникает опасности отравления, вредное воздействие могут оказывать пары нагретых гликолей, брызги жидких и пыль твердых гликолей. Как показали испытания на кроликах, гликоли плохо проникают через кожу и, как правило, насыщенные гликоли относятся к числу соединений, которые не вызывают раздражения кожи.

На крысах, мышах и морских свинках определена токсичность большинства промышленных гликолей при пероральном введении. В ряде случаев для человека гликоли более вредны, чем для мелких млекопитающих. В то время как при однократном пероральном введении этиленгликоля LD_{50} для крыс составляет 5,5—8,5 г/кг, для человека не превышает уже 1,4 гс/кг. Токсичность резко уменьшается при переходе к полиэтиленгликолям. Пропиленгликоль — практически нетоксичное вещество. LD_{50} для крыс большинства других исследованных гликолей составляет порядка 2—20 г/кг.

Б. Бисхлорформиаты

В отличие от многих гликолей, являющихся важными промышленными продуктами, бисхлорформиаты до сих пор представляют специальные реактивы и продукты, синтезируемые в лабораторных масштабах. В отличие от гликолей их бисхлорформиаты — высокореакционноспособные, токсичные вещества, вызывающие коррозию.

Бисхлорформиаты легко гидролизуются, поэтому их необходимо защищать от попадания воды. Так как при гидролизе бисхлорформиата на каждый моль образующегося гликоля получаются 2 моля двуокиси углерода и 2 моля хлористого водорода, необходимо учитывать опасность повышения давления. Емкости из металлов, как правило, нежелательны и лучше всего хранить бисхлорформиаты в стеклянной или эмалированной таре. Необходимо избегать контакта не только с водой, но и с любыми веществами, реагирующими с хлорангидридами кислот.

Несмотря на то что бисхлорформиаты кипят при высоких температурах, следует избегать контакта с парами бисхлорформиатов и хлористым водородом (который является одним из продуктов их гидролиза во влажном воздухе), оказывающих раздражающее действие. Все бисхлорформиаты можно отнести к разряду веществ, раздражающих кожу. Особенно чувствительны глаза и слизистые оболочки.

VII. ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

А. Поликонденсация гликолей

Гликоли представляют значительный интерес как исходные вещества в синтезе таких поликонденсационных полимеров, как сложные и простые полиэфиры, полиацетали, полиуретаны. В промышленном масштабе производятся только сложные полиэфиры и полиуретаны, простые полиэфиры и полиацетали получают в промышленности не из гликолей, а из других мономеров.

1. СИНТЕЗ СЛОЖНЫХ ПОЛИЭФИРОВ

Сложные полиэфиры — это наиболее важный класс конденсационных полимеров на основе гликолей. Среди них выделяются алкидные и ненасыщенные полиэфиры, волокнообразующие полиэфиры, поликарбонаты и олигомерные полиэфиры, применяющиеся в синтезе полиэфироуретанов.

а. Алкидные и ненасыщенные полиэфиры

Первые алкидные смолы представляли собой сшитые полиэфиры на основе глицерина и фталевого ангидрида.

В двадцатые годы этиленгликоль был второстепенным компонентом в синтезе алкидных полимеров [220]. Добавки его приводили к уменьшению числа поперечных связей между молекулами, улучшению растворимости полимеров и замедлению гелеобразования. Позднее, когда вместо глицерина в производстве алкидных полимеров начали широко применять пентаэритрит, добавки гликолей стали более необходимыми для уменьшения степени сшивания.

Для придания полимерам требуемого комплекса свойств вместо этиленгликоля (хотя он и является важным компонентом в алкидных смолах) чаще используют другие гликоли. Совместимость алкидных полимеров с органическими растворителями улучшается при замене части этиленгликоля на пропиленгликоль или 1,3-тетраметиленгликоль [221]. Установлено [222—224], что соединения, содержащие атом водорода в γ-положении к ненасыщенным двойным связям, термически легко расщепляются по циклическому механизму. Полиэфиры неопентилгликоля, не содержащие таких атомов водорода в спиртовом фрагменте, отличаются высокой термостойкостью и повышенной гидролитической стабильностью, обусловленной благоприятными стерическими факторами. Неопентилгликоль применяется часто в полимерах и сополимерах для замены этиленгликоля или пропиленгликоля [225]. Показано [226], что сложные полиэфиры высоко затрудненного 2,2,4,4-тетраметилциклобутандиола-1,3 очень устойчивы к гидролизу, высокой гидролитической стабильностью отличаются также полиэфиры 2,2,4-триметилпентандиола-1,3 [226].

Уже сравнительно давно было найдено, что алкидные полимеры малеиновой кислоты легче высыхают и отверждаются термически или на воздухе после введения кобальтового сиккатива. Вслед за этим было установлено, что линейные полиэфиры гликолей и малеиновой кислоты ведут себя как высыхающие масла и легко сшиваются.

Полностью сшитый полиэфир можно получить даже при таком процентном соотношении малеинового и янтарного ангидридов, как 10 : 90 [227]. Ненасыщенные полиэфиры на основе, например, диэтиленгликоля и малеинового ангидрида сополимеризуются с такими мономерами, как винилацетат, стирол и метилметакрилат [228]. Важным типом связующих для слоистых пластиков стали «полиэфирные смолы», обычно представляющие

собой растворы ненасыщенных полимеров в мономере, преимущественно стироле.

Наибольшее распространение получили полиэфиры на основе пропиленгликоля, придающего полимерам лучшую совместимость со стиролом, чем этиленгликоль. Часто применяется диэтиленгликоль и диолы с более длинными цепями, например пентандиол-1,5 [229] и гександиол-1,6 [230], обусловливающие высокую гибкость полимеров на их основе. Особенно хорошей совместимостью обладают ненасыщенные полиэфиры бутандиола-1,3, находящие применение в качестве полимерных пластификаторов [231, 232].

б. Волокнообразующие полиэфиры

Сложные полиэфиры линейных α,ω-диолов и линейных дикарбоновых кислот формально можно рассматривать как такие аналоги полиэтилена, в котором метиленовые группы через определенные промежутки замещены на сложноэфирные связи. Как показывает исследование [233] растворов, в результате такой замены возрастает жесткость макромолекулярных цепей, закономерно увеличивающаяся с ростом числа эфирных групп на единицу длины цепи. Существенно также, что в ряду полиэфирных гомологов любой произвольно взятой дикарбоновой кислоты можно найти гликоль такой длины, полимер которого имеет минимальную температуру плавления. При переходе от такого полиэфира к полиэфиру на основе гликоля с меньшей длиной цепи температура плавления возрастает, причем наиболее высокоплавкими в ряду большинства теплостойких полиэфиров являются полиэфиры на основе этиленгликоля. Температура плавления полиэфиров на основе гликолей с большей длиной цепи также возрастает и медленно приближается к предельной температуре (137 °С), отвечающей температуре плавления линейного углеводорода с бесконечно длинной цепью. Другой специфической чертой таких линейных полиэфиров является то, что гликоли с четным и нечетным числом атомов углерода в цепи дают два ряда полимеров, отличающихся по температуре плавления.

В ряду полиэфиров четночленных дикарбоновых кислот (сюда же относятся *о*- и *п*-ароматические дикарбоновые кислоты) при значительно более высокой температуре плавятся полиэфиры четночленных гликолей, что приводит к зигзагообразному чередованию высоких и низких температур плавления. Для полиэфиров же нечетночленных дикарбоновых кислот (в этот ряд попадают и *м*-ароматические дикарбоновые кислоты) эффект чередования выражен значительно слабее, а подчас может даже измениться на обратный. С увеличением длины цепи гликоля эффект чередования постепенно сходит на нет. В табл. 3.8 указаны температуры плавления наиболее типичных полиэфирных гомологов различных серий.

Таблица 3.8

ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ПОЛИЭФИРНЫХ ГОМОЛОГОВ

Число атомов углерода в α,ω-диоле	Т. пл., °С			
	оксалат [262]	дигликолят [263]	терефталат [264]	изофталат [264]
2	173	17—20	256	103—108
3	87—88	29—32	217—218	92—96
4	96—98	67—70	222—223	88—94
5	—	30—33	134—140	76—82
6	73—76	47—51	148—154	75—80
7	31—33	—	—	—
10	77—79	61—64	123—127	34—36
20	—	86—89	108—113	47—49

Аналогичный эффект имеет место, когда длина диола остается неизменной, а варьируется длина цепи дикарбоновой кислоты, причем точно так же температура плавления полиэфира проходит через минимум, отвечающий какой-то определенной исходной дикарбоновой кислоте (обычно это малоновая кислота). В ряду полиэфиров четночленных диолов группу значительно более высокоплавких полимеров составляют полиэфиры четночленных дикарбоновых кислот. Для нечетночленных диолов это положение может и не быть справедливым (табл. 3.9).

Таблица 3.9

ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ПОЛИЭФИРНЫХ ГОМОЛОГОВ

Дикарбоновая кислота	Т. пл., °С			Дикарбоновая кислота	Т. пл., °С		
	этиленгликоль [265]	триметиленгликоль [266]	бутандиол-1,4 [267]		этиленгликоль [265]	триметиленгликоль [266]	бутандиол-1,4 [267]
Щавелевая	159—161	89	103—105	Пимелиновая	25	51	38—41
Малоновая	—22	33	—20——24	Пробковая	63	52	—
Янтарная	102—103	52	113—114	Азелаиновая	44	60	49—51
Глутаровая	—19	53	36—38	Себациновая	72	58	64—67
Адипиновая	47	46	58—60				

Благодаря высокой полярности у сложных полиэфиров наблюдается склонность к кристаллизации, вследствие чего становятся достижимыми их максимальные температуры плавления, а волокнообразующие свойства проявляются при более низких молекулярных весах, чем у полиэтилена. Последняя характеристика, естественно, зависит и от размера звена между сложноэфирными связями. По мере увеличения длины такого участка полиэфир по своим свойствам приближается к линейному полиэтилену (табл. 3.10).

Таблица 3.10

ЗАВИСИМОСТЬ ВОЛОКНООБРАЗУЮЩИХ СВОЙСТВ ПОЛИЭФИРОВ ОТ ДЛИНЫ ЦЕПИ [268]

Число атомов углерода в элементарном звене	Гликоль	Кислота	Наименьшая длина цепи (СП), при которой образуются волокна
12	Гексаидиол-1,6	Янтарная	500
14	Гексаидиол-1,6	Адипиновая	580
18	Гексаидиол-1,6	Себациновая	760
28	Гексадекандиол-1,16	Себациновая	1120

Хотя из сложных полиэфиров линейных α,ω-диолов и линейных дикарбоновых кислот и получаются прочные волокна, из-за слишком низкой теплостойкости и малой гидролитической стойкости они не представляют интереса для широкого практического применения. Этиленгликоль — единственный линейный гликоль, на основе которого получены имеющие большое значение полиэфирные волокна с высокими температурами плавления; этиленгликоль дешевле своих высших гомологов. Для придания полиэфиру большей теплостойкости и высокой гидролитической стойкости в паре с этиленгликолем применяется ароматическая, главным образом терефталевая, кислота. Практическое применение находит также полиэфир на основе смеси *цис-* и *транс-*изомеров 1,4-диоксиметилциклогексана и терефталевой кис-

лоты. Хотя пока нет ни одного промышленного волокна из полиэфира на основе линейных алифатических дикарбоновых кислот (использующихся в полиамидных волокнах), теплостойкость их можно повысить введением жестких фрагментов скорее в остаток гликоля, чем кислоты. Это достигается использованием циклических диолов преимущественно симметричного строения и с максимально удаленными друг от друга гидроксильными группами. Так, показано, что поли-*транс*-1,4-циклогексиладипинат плавится при 225 °С [234, 236], что намного превышает теплостойкость поли-1,6-гексиладипината (т. пл. 58 °С) [236].

в. Поликарбонаты

Поликарбонаты можно получить реакцией эфирного обмена гликолей и диалкилкарбонатов [7, 237] или взаимодействием эквимолярных количеств гликоля и фосгена. В лабораторной практике лучшим способом, однако, является поликонденсация бисхлорформиата и гликоля (см. разд. VII,Б).

г. Сложные полиэфиры как блоки для получения полиуретанов

Низкомолекулярные полимеры, содержащие на обоих концах свободные функциональные группы, можно соединить друг с другом с помощью диизоцианатов. Первыми сложными полиэфирами, которые использовались в такой реакции в качестве преполимеров, были олигомеры с концевыми карбоксильными или гидроксильными группами. При разложении промежуточного продукта такого взаимодействия (смешанного ангидрида) выделяется углекислый газ, что приводит к вспениванию этих полимеров

$$RCOOH + R'NCO \longrightarrow RCOOCONHR' \longrightarrow RCONHR' + CO_2.$$

Позднее в подобных реакциях стали применять сложные полиэфиры с низким кислотным числом, содержащие концевые гидроксильные группы. Процесс вспенивания регулируют добавлением определенных количеств воды. Полиэфиры с концевыми гидроксильными группами представляют интерес в производстве полиуретановых эластомеров и покрытий. В синтезе таких полиэфиров применяют этиленгликоль и другие гликоли, а также (при получении термореактивных полимеров) триолы. Хорошими свойствами обладают полиуретаны на основе полиэтиленадипината [238]. Для модификации диизоцианатами применяют также полиэфиры на основе пропиленгликоля или чаще смешанные полиэфиры этиленгликоля и пропиленгликоля. С этой же целью используют и много других полиэфиров различного химического строения. В синтезе полиуретанов, например, применяют полиэфиры адипиновой кислоты и неопентилгликоля с концевыми гидроксильными группами [239, 240]. На основе полиэфиров неопентилгликоля получаются прочные пенополиуретаны с хорошей светостойкостью и высокой гидролитической и термической стабильностью. Как правило, они менее эластичны по сравнению с пенопластами на основе неразветвленных гликолей. Покрытия, полученные из продуктов реакции таких полиэфиров с концевыми гидроксильными группами и промышленных диизоцианатов, отличаются повышенной устойчивостью к действию химических реагентов, светостойкостью и погодостойкостью. В качестве одного из компонентов синтеза полиуретанов часто применяют низкомолекулярные сложные полиэфиры бутандиола с концевыми гидроксильными группами. Линейный полиадипинат, обработанный дифенилметандиизоцианатом, похож по свойствам на вулканизованный каучук [241]. В качестве хорошего лака для полов рекомендуют [242] использовать смесь сополимера бутандиола, адипиновой и терефталевой кислот и толуилендиизоцианата.

В последние годы в производстве полиуретанов проявляется тенденция замены сложных полиэфиров на более дешевые простые полиэфиры, к тому же часто придающие получаемым изделиям лучшие свойства. Из-за чувствительности к влаге полиэтиленгликоли в этом смысле не представляют особого интереса. Значительно более перспективно использование в качестве преполимеров полипропиленгликолей, особенно содержащих в своем составе другие компоненты (например триолы, придающие им термореактивные свойства, или блоки полиэтиленгликолей, обеспечивающие большую подвижность первичных гидроксильных концевых групп). Особую ценность в производстве эластомерных полиуретанов, как было показано, представляют полибутандиолы-1,4, придающие полимерам большую гибкость.

2. СИНТЕЗ ПОЛИУРЕТАНОВ

Близкие по строению и свойствам полиуретаны можно получать двумя различными способами. В промышленности их обычно получают реакцией диизоцианатов с диолами

$$\mathrm{OCN{-}R{-}NCO + HO{-}R'{-}OH \longrightarrow OCN{-}[{-}RNHCOOR'O{-}]_n{-}H.}$$

Наиболее удачным препаративным способом синтеза полиуретанов является взаимодействие бисхлорформиатов с диаминами (см. разд. VII,Б)

$$\mathrm{ClCOOROCOCl + NH_2R'NH_2 \longrightarrow Cl{-}[{-}COOROCONHR'NH{-}]_n{-}H}$$

Первые исследования реакции линейных диизоцианатов с различными диолами были проведены в Германии в группе Байера. Было показано, что пленко- и волокнообразующими свойствами обладают полиуретаны на основе триметиленгликоля или высших гомологов, в то же время полиуретаны этиленгликоля термически нестойки и при плавлении разлагаются с выделением газообразных продуктов [243]. В патенте, в основу которого была положена немецкая заявка [244] 1937 г., описана реакция бутандиола-1,4 с линейными диизоцианатами, содержащими от 5 до 8 атомов углерода. Волокнообразующие полиуретаны на основе бутандиола и гексаметилендиизоцианата выпускались в ФРГ под марками «Игамид U» и «Перлон U» [245], но позднее их заменили на другие материалы.

В Японии широкие исследования в области полиуретана на основе гександиола и тетраметилендиизоцианата привели в 1940 г. к разработке полиуретана марки «Полуран». Температура плавления полурана составляет 189 °С, тогда как изомерный ему полиуретан на основе бутандиола и гексаметилендиизоцианата плавится при 184 °С. Этот полимер получается примерно с одними и теми же свойствами взаимодействием гександиола и диизоцианата или диамина и бисхлорформиата гександиола [246]. В отличие от перлона промышленное производство полурана так и не было начато.

Конденсация диизоцианатов и преполимеров с концевыми гидроксильными группами имеет значительно большее промышленное значение, чем прямая конденсация диизоцианатов с мономерными диолами. Часто получают полимеры со свободными концевыми изоцианатными группами, которые затем обрабатывают гликолями, способствующими удлинению или сшиванию макромолекулярных цепей. Особенно хорошие результаты в этом случае дает использование бутандиола-1,4, который длительное время применялся как отвердитель полиуретана марки «Вулколлан» [247] на основе полиэфира этиленгликоля и адипиновой кислоты. При использовании бутандиола для отверждения смолы, получающейся взаимодействием линейного полиэфира на основе капролактона с концевыми гидроксильными группами с избытком *п*-фенилендиизоцианата, заливочный компаунд отличается высокой устойчивостью (живучестью), а изделие имеет хорошие физические и электрические характеристики [248].

3. СИНТЕЗ ПОЛИАЦЕТАЛЕЙ

Из-за низкой гидролитической устойчивости полиацетали линейных гликолей вряд ли представляют особый интерес. Описана реакция полиформаля бутандиола-1,4 с концевыми гидроксильными группами с диизоцианатами [249]. Значительно более стойкими являются полиацетали циклических гликолей. Полиформали с интересными свойствами получены на основе 1,4-диоксиметилциклогексана [250, 251], а при поликонденсации этого гликоля и 2,2-диметоксипропана образуется сравнительно устойчивый кристаллический поликеталь [252].

Особый интерес, по-видимому, представляет полиформаль 2,2,4,4-тетраметилциклобутандиола-1,3. Такой полимер обладает не только очень высокой стойкостью к щелочному гидролизу, но и весьма устойчив к кислотному гидролизу [253]. На основе *цис-* и *транс*-изомеров, а также их смеси (1 : 1) получены полиформали, размягчающиеся при 284—289, 275—280 и 283—291 °C соответственно, что намного превышает температуры размягчения полиформалей *транс*-циклогександиола-1,4, *транс*-1,4-диоксиметилциклогексана и норборнандиола-2,5 (или 2,6). Такие полимеры тетраметилциклобутандиола дают прочные высокоориентированные пленки и волокна.

4. СИНТЕЗ ПРОСТЫХ ПОЛИЭФИРОВ

За исключением этиленгликоля, который дает в основном 1,4-диоксан, а также бутандиола-1,4 и пентандиола-1,5, которые дают циклические эфиры, при дегидратации других линейных дипервичных гликолей можно легко получить олигомерные продукты. Однако ценные по свойствам простые полиэфиры получают не прямой дегидратацией.

Простые полиэфиры, имеющие практическое значение, синтезируют полимеризацией циклических эфиров с раскрытием цикла. Диэтиленгликоль и дипропиленгликоль можно рассматривать как низкомолекулярные представители простых полиэфиров; высокомолекулярные простые полиэфиры получают таким же путем, при обработке эпоксида водой или гликолем в количестве, равном или меньшем стехиометрического. Дегидратацией бутандиола-1,4 легко синтезировать тетрагидрофуран, полимеризация которого приводит к образованию полиэфира с концевыми гидроксильными группами [254].

Б. Поликонденсация бисхлорформиатов

1. СИНТЕЗ ПОЛИУРЕТАНОВ

Из двух способов синтеза одних и тех же полиуретанов реакциями диизоцианатов с гликолями или бисхлорформиатов с аминами в лабораторной практике чаще используется второй путь. Это обусловлено тем, что, во-первых, бисхлорформиаты обычно получить намного легче, чем диизоцианаты, а, во-вторых, на основе бисхлорформиатов значительно проще синтезировать высокомолекулярные полимеры методом межфазной поликонденсации.

К числу полиуретанов, которые легко образуются из бисхлорформиатов, но не получаются через диизоцианаты, относятся полимеры на основе бисхлорформиатов и вторичных диаминов. Среди них особый интерес представляют высокотеплостойкие полиуретаны на основе пиперазина (табл. 3.11) [255, 256]

$$\text{ClCOOROCOCl} + \text{HN}\langle\text{C}_4\text{H}_8\rangle\text{NH} \longrightarrow \text{Cl}-\left[-\text{COOROCON}\langle\text{C}_4\text{H}_8\rangle\text{N}-\right]_n-\text{H}$$

Большое значение для синтеза полимеров с участием бисхлорформиатов или хлорангидридов других дикарбоновых кислот имеет межфазная поликонденсация [257]. При получении полимеров этим способом неравновесная поликонденсация идет очень быстро на границе раздела двух несмешивающихся фаз или вблизи нее. Обычно диамин и акцептор выделяющегося при реакции хлористого водорода растворяют в воде, а бисхлорформиат — в несмешивающемся с ней органическом растворителе. Демонстрационный показ этой реакции можно проводить без перемешивания фаз при непрерывном удалении пленки полимера с границы раздела фаз. Для ускорения реакции и повышения выхода полимера процесс ведут при интенсивном перемешивании обеих фаз. В отличие от обычной поликонденсации в расплаве в межфазной поликонденсации высокомолекулярные полимеры образуются даже при использовании не очень чистых бисхлорформиатов [257]. Закономерности и области применения межфазной поликонденсации подробно освещены в книге Моргана [258].

Таблица 3.11

ПОЛИУРЕТАНЫ НА ОСНОВЕ ПИПЕРАЗИНА

Бисхлорформиат гликоля	$\eta_{лог}$	Т. пл., °С
транс-Циклогександиол-1,4	1,01	375
цис-транс-Циклогександиол-1,4	1,08	275
цис-Циклогександиол-1,4	0,30	225
Неопентилгликоль	1,6	230
Этиленгликоль	1,6	245

2. СИНТЕЗ ПОЛИКАРБОНАТОВ

Поликарбонаты легко образуются при поликонденсации бисхлорформиатов и многоатомных спиртов или фенолов. При использовании алифатических диолов реакция идет хорошо при нагревании в вакууме [259]. Неразветвленные линейные алифатические поликарбонаты не представляют особого интереса, так как обычно это низкоплавкие, термически и гидролитически мало устойчивые полимеры. Несколько более теплостойкими являются поликарбонаты на основе некоторых стерически затрудненных и особенно циклических диолов. Из данных табл. 3.12 можно составить представление о зависимости температуры плавления таких поликарбонатов от химического строения. Алифатические бисхлорформиаты можно конденсировать также с ароматическими диолами, например с бисфенолом А, в присутствии акцептора хлористого водорода. Было показано [260], что поликарбонат этиленгликоля и бисфенола А разлагается при 280 °С, давая смесь циклического этиленкарбоната и поликарбоната бисфенола А. Такие смешанные поликарбонаты не нашли практического применения. Промышленное значение имеют только чисто ароматические поликарбонаты.

Таблица 3.12

ТЕМПЕРАТУРА ПЛАВЛЕНИЯ АЛИФАТИЧЕСКИХ И АЛИЦИКЛИЧЕСКИХ ПОЛИКАРБОНАТОВ [269]

Гликоль	Т. пл. поликарбоната, °С
Триметиленгликоль	38—45
Неопентилгликоль	107—119
цис-2,2,4,4-Тетраметилциклобутандиол-1,3	253
транс-2,2,4,4-Тетраметилциклобутандиол-1,3	>360

3. СИНТЕЗ СЛОЖНЫХ ПОЛИЭФИРОВ

Сложные полиэфиры можно синтезировать поликонденсацией бисхлорформиатов и дикарбоновых кислот. В определенных условиях можно выделить промежуточные смешанные полиангидриды, которые при нагревании превращаются в сложные полиэфиры [261].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Wurtz A.*, Ann., **100**, 111 (1856).
2. *Wurtz A.*, Ann., **105**, 202 (1858).
3. *Curme G. O.*, Glycols, Reinhold, New York, 1952.
4. *Mellan I.*, Polyhydric Alcohols, Spartan Books, Washington, D.C., 1962.
5. *Lourenço A.*, Ann. Chim. Phys., [3], **67**, 296 (1863).
6. *Carothers W. H.*, *Arvin J. A.*, J. Am. Chem. Soc., **51**, 2560 (1929).
7. *Carothers W. H.*, *v. Natta F. J.*, J. Am. Chem. Soc., **52**, 314 (1930).
8. *Carothers W. H.*, *Dorough G. L.*, J. Am. Chem. Soc., **52**, 711 (1930).
9. *Carothers W. H.*, *Arvin J. A.*, *Dorough G. L.*, J. Am. Chem. Soc., **52**, 3292 (1930).
10. *Carothers W. H.*, *Hill J. W.*, J. Am. Chem. Soc., **54**, 1559 (1932).
11. *Carothers W. H.*, *Hill J. W.*, J. Am. Chem. Soc., **54**, 1579 (1932).
12. *Whinfield J. R.*, *Jackson J. T.*, англ. пат. 578079 (1946); C.A., **41**, 1495 (1947).
13. *Whinfield J. R.*, *Jackson J. T.*, пат. США 2465319 (1949).
14. *Dumas J.*, Ann. Chim. Phys., [2], 54, 226 (1833).
15. *Oesper R. E.*, *Broker W.*, *Cook W. A.*, J. Am. Chem. Soc., **47**, 2609 (1925).
16. *Matzner M.*, *Kurkjy R. P.*, *Cotter R. J.*, Chem. Rev., **64**, 645 (1964).
17. *Butlerov A.*, Ann. **111**, 242 (1859).
18. *Walker J. F.*, Formaldehyde, 3rd ed., Reinhold, New York — London, 1964, pp. 52—82.
19. *Carothers W. H.*, Chem. Rev., **8**, 361 (1931).
20. *Stevens H. C.*, англ. пат. 820603 (1959); C.A., 54, 4060 (1960).
21. *Spanagel E. W.*, *Carothers W. H.*, J. Am. Chem. Soc., **57**, 929 (1935).
22. *Hill H. S.*, *Hibbert H.*, J. Am. Chem. Soc., **45**, 3117, 3124 (1923).
23. *Hill J. W.*, *Carothers W. H.*, J. Am. Chem. Soc., **57**, 925 (1935).
24. *Pattison D. B.*, J. Org. Chem., 22, 662 (1957).
25. *Gresham W. F.*, пат. США 2395265 (1946).
26. *Gresham W. F.*, пат. США 2457224 (1948).
27. *Coleman G. H.*, *Moore G. V.*, пат. США 2056830 (1936).
28. *Morris R. C.*, *Snider A. V.*, пат. США 2520733 (1950).
29. *Ballard S. A.*, *Morris R. C.*, *Van Winkle J. L.*, пат. США 2492955 (1950).
30. *Franke A.*, *Kroupa A.*, *Schweitzer F.*, *Winischhofer M.*, *Klein-Lehr H.*, *Just M.*, *Hackl M.*, *Reyher I. V.*, *Bader R.*, Monatsh., **69**, 167 (1936).
31. *Mueller E.*, Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl), Vol. XIV/2, Georg Theime, Stuttgart, 1963, pp. 1—98, 580—586.
32. *Gaylord N.*, Polyethers, Pt. 1, Interscience, New York — London, 1963, pp. 409—453.
33. *Hall H. K., Jr.*, J. Am. Chem. Soc., **77**, 5993 (1955).
34. *Морган П. У.*, Поликонденсационные процессы синтеза полимеров, «Химия», Л., 1970, стр. 258.
35. *Fatianov H. M.*, Jahresber. Fortschr. Chem., **1864**, 477.
36. *Reynolds D. D.*, *Fields D. L.*, *Johnson D. L.*, J. Org. Chem., **26**, 5121 (1961).
37. *Diels O.*, Ber., **36**, 736 (1903).
38. *Campbell J. A.*, J. Org. Chem., **22**, 1259 (1957).
39. *Najer H.*, *Chabrier P.*, *Guidicelli R.*, Bull. Soc. Chim. Fr., **1959**, 611.
40. *Newman S. R.*, *Heisler R. Y.*, *Alpert N.*, пат. США 2921955 (1960).
41. *Curtius T.*, *Heidenreich K.*, Ber., **27**, 773 (1894).
42. *Hantzsch A.*, Ber., **27**, 1254 (1894).
43. *Windholz T. B.*, J. Org. Chem., **25**, 1706 (1960).
44. *Einhorn A.*, Ber., **42**, 2772 (1909).
45. *Dittus G.*, Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl), Georg Theime, Stuttgart, 1965, pp. 367—488.
46. *Wurtz A.*, Ann., **110**, 126 (1859).
47. *Wurtz A.*, Ann. Chim. Phys., [3], **69**, 329 (1863).
48. *Schultze H. C.*, in «Encyclopedia of Chemical Technology», 2nd ed., Vol. 8, R. E. Kirk, D. F. Othmer, Eds., Interscience, New York — London, 1965, p. 531.
49. *Faith W. L.*, *Keyes D. B.*, *Clark R. L.*, Industrial Chemicals, 3rd Ed., Wiley, New York — London, 1965, pp. 372, 380.

50. *Lefort T. E.*, франц. пат. 729952 (1931); C.A., **27**, 312 (1933); *Lefort T. E.*, пат. США 1998878 (1935).
51. *Voge H. H.*, *Adams C. R.*, in «Advances in Catalysis», Vol. XVII, Academic Press, New York — London, 1967, pp. 151—172.
52. *Stautzenberger A. L.*, *Richey A. H.*, пат. США 3341556 (1967).
53. *Gash V. W.*, пат. США 3275662 (1966).
54. *Lanthier R.*, пат. США 3222382 (1965).
55. *Smith L.*, Z. Phys. Chem., **93**, 59 (1918).
56. *Landau R.*, *Brown D.*, *Russell J. L.*, *Kollar J.*, Proc. 7th World Pet. Congr. Mexico 1967, 5, 67.
57. *Miller P. H.*, in «Encyclopedia of Chemical Technology» 2nd ed., Vol. 10, R. E. Kirk, D. F. Othmer, Eds., Interscience, New York — London, 1966, p. 651.
58. *Wurtz A.*, Ann. Chim. Phys., [3], **55**, 438 (1859).
59. *Tomlinson W. R.*, *Jr.*, J. Org. Chem., **17**, 648 (1952).
60. *Cohen G. N.*, *Nisman B.*, *Raynaud M.*, Compt. Rend., **225**, 647 (1947).
61. *Bahr H.*, *Zieler H.*, Angew. Chem., **43**, 286 (1930).
62. *Wohl A.*, *Braünig K.*, Chem.-Z., **44**, 157 (1920); C.A., **14**, 2174 (1920).
63. *Loder D. J.*, пат. США 2285448 (1942).
64. *Carnahan J. E.*, *Ford T. A.*, *Gresham W. F.*, *Grigsby W. E.*, *Hager G. F.*, J. Am. Chem. Soc., **77**, 3766 (1955).
65. *Stumpf W.*, Z. Elektrochem., **57**, 690 (1953); C.A., **49**, 1430 (1955).
66. *Folkers K.*, *Adkins H.*, J. Am. Chem. Soc., **54**, 1146 (1932).
67. *Kötz A.*, *Richter K.*, J. Prakt. Chem., [2], **111**, 397 (1925).
68. *Weidenhagen R.*, *Wegner H.*, Ber., **71**, 2715 (1938).
69. *Connor R.*, *Adkins H.*, J. Am. Chem. Soc., **54**, 4680 (1932).
70. *Saeman J. F.*, *Harris E. E.*, J. Am. Chem. Soc., **68**, 2509 (1946).
71. *Баландин А. А.*, *Васюнина Н. А.*, *Маматов Ю.*, Узб. хим. ж., **6**, № 3, 64 (1962).
72. *Zartman W. H.*, *Adkins H.*, J. Am. Chem. Soc., **55**, 4561 (1933).
73. *Otey F. H.*, *Sloan J. W.*, *Wilham C. A.*, *Mehltretter C. L.*, Ind. Eng. Chem., **53**, 267 (1961).
74. *Milas N. A.*, *Sussman S.*, J. Am. Chem. Soc., **59**, 2345 (1937).
75. *Wagner G.*, Ber., **21**, 1234 (1889).
76. *Hofmann K. A.*, *Ehrhart O.*, *Schneider O.*, Ber., **46**, 1666 (1913).
77. *Grinstead R. R.*, пат. США 3048636 (1962).
78. *Bhattacharyya S. K.*, *Muthanna M. S.*, *Patankar A. D.*, J. Sci. Ind. Res., **11B**, 369 (1952); C.A., 47, 2064 (1953).
79. *Newitt D. M.*, *Mene P. S.*, J. Chem. Soc., **1946**, 99.
80. *Сверн Д.*, «Органические реакции», т. 7, ИЛ, М., 1956, стр. 476.
81. *Swern D.*, *Billen G. N.*, *Scanlan J. T.*, J. Am. Chem. Soc., **68**, 1504 (1946).
82. *Уткин Л. М.*, *Топштейн Р. Е.*, Микробиология, **19**, 116 (1950).
83. *Belohoubek A.*, Ber., **12**, 1873 (1879).
84. *Raschig F.*, *Prahl W.*, Ber., **61**, 185 (1928).
85. *Meyer K. H.*, *Hopff H.*, Ber., **54**, 2279 (1921).
86. *Schwetlick K.*, *Hartmann H.*, Z. Chem., **1**, 375 (1961).
87. *Phibbs M. K.*, deB. Darwent B., J., Chem. Phys., **18**, 495 (1950).
88. *Wiebe A. K.*, *Conner W. P.*, *Kinzer G. W.*, Nucleonics, **19**, 50 (1961).
89. *Schwetlick K.*, *Geyer W.*, *Hartmann H.*, Angew. Chem., **72**, 779 (1960).
90. *Nielsen A. T.*, *Houlihan W. J.*, Organic Reactions, Vol. 16, John Wiley, New York, 1968.
91. *Kekulé A.*, Ann., **162**, 310 (1872).
92. *Wurtz A.*, Jahresber. Fortschr. Chem., **1873**, 474.
93. *Kyriakides L. P.*, J. Am. Chem. Soc., **36**, 530 (1914).
94. *Apel M.*, *Tollens B.*, Ber., **27**, 1087 (1894).
95. *Шуринк Х. В. Дж.*, «Синтезы органических препаратов», сб. 1, ИЛ, М., 1949, стр. 333.
96. *Fossek W.*, Monatsh., 4, 664 (1883).
97. *Lieben A.*, Monatsh., **17**, 68 (1896).
98. *Franke A.*, Monatsh., **17**, 85 (1896).
99. *Hausermann M.*, Helv. Chim. Acta, **34**, 1211 (1951).
100. *Elkik E.*, Bull. Soc. Chim. Fr., **1959**, 933.
101. *Hagemeyer H. J.*, *Jr.*, *Wright H. N.*, *Jr.*, пат. США 3091632 (1963).
102. *Hagemeyer H. J.*, *Jr.*, пат. США 2829169 (1958).
103. *Hatch L. F.*, *Evans T. W.*, пат. США 2434110 (1948).
104. *Fisher R. F.*, *Smith C. W.*, пат. США 2888492 (1959).
105. *Lincoln J.*, *Drewitt J. G. N.*, пат. США 2395414 (1946).
106. *Halpern J. H.*, Monatsh., **22**, 63 (1901).
107. *Pohoryles L. A.*, *Sarel S.*, Ben-Shoshan R., J. Org. Chem., **24**, 1878 (1959).
108. *Carothers W. H.*, *Adams R.*, J. Am. Chem. Soc., **46**, 1682 (1924).
109. *Adkins H.*, *Billica H. R.*, J. Am. Chem. Soc., **70**, 3121 (1948).
110. *Tanno T.*, Bull. Chem. Soc. Jap., **11**, 204 (1936).

111. *Conradin F., Bertossa G., Giesen J.*, пат. США 2852570 (1958).
112. *Фарберов М. И.*, ДАН СССР, **110**, 1005 (1956).
113. *Фарберов М. И., Шемякина Н. К.*, ЖОХ, **26**, 2749 (1956).
114. *Reboul E.*, Ann. Chim. Phys., [5], **14**, 491 (1878).
115. *Beilstein F., Wiegand E.*, Ber., **15**, 1497 (1882).
116. *Тищенко Д. В., Чурбаков А.*, ЖОХ, **7**, 665 (1937).
117. *Bainbridge E. G.*, J. Chem. Soc., **105**, 2301 (1914).
118. Англ. пат. 585245 (1947); C.A., **41**, 4167 (1947).
119. *Rojahn C. A.*, Ber., **54**, 3120 (1921).
120. *Zweifel G., Nagase K., Brown H. C.*, J. Am. Chem. Soc., **84**, 183 (1962).
121. *Saegebarth K. A.*, пат. США 3060244 (1962).
122. *Corsano S.*, Atti Accad. Nazl. Lincei. Rend., Classe Sci. Fis. Mat. Nat., **34**, (4), 430 (1963).
123. *Freund A.*, Monatsh. **2**, 638 (1881).
124. *Levene P. A., Walti A., Haller H. L.*, J. Biol. Chem., **71**, 466 (1926).
125. *Henry L.*, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, **16**, 208 (1897).
126. *Rutledge T. F.*, Acetylenic Compounds, Reinhold, New York, 1968, pp. 146—196.
127. *Reppe W. et al.*, Ann., **596**, 25 (1955).
128. *Lespieau*, Compt. Rend., **150**, 1761 (1910).
129. *Reppe W. et al.*, Ann. **596**, 58 (1955).
130. *McKinley C., Brusie J. P.*, пат. США 2768214 (1956).
131. *Longley R. I., Jr., Emerson W. S.*, J. Am. Chem. Soc., **72**, 3079 (1950).
132. *Longley R. I., Jr., Emerson W. S., Shafer T. C.*, J. Am. Chem. Soc., **74**, 2012 (1952).
133. *Bouveault L., Blank G.*, Compt. Rend., **137**, 329 (1903).
134. *Robinson R., Smith L. H.*, J. Chem. Soc., **1937**, 373.
135. *Манске Р. Х.*, «Синтезы органических препаратов», сб. 2, ИЛ, М., 1949, стр. 170.
136. *Nystrom R. F., Brown W. G.*, J. Am. Chem. Soc., **69**, 1198 (1947).
137. *Nystrom R. F., Brown W. G.*, J. Am. Chem. Soc., **69**, 2158 (1947).
138. *Лэзир В., Хилл Дж., Аменд В.*, «Синтезы органических препаратов», сб. 2, ИЛ, М., 1949, стр. 149.
139. *Corr H., Haarer E., Hornberger P.*, англ. пат. 921477 (1963); C.A., **59**, 7430 (1963).
140. *Hood C. H., Tatum H. W.*, франц. пат. 1374807 (1964); C.A., **62**, 7638 (1965).
141. *Colonge J., Corbet P.*, Bull. Soc. Chim. Fr., **1960**, 287.
142. *Utne T., Jones R. E., Garber J. D.*, пат. США 3070633 (1962).
143. *Utne T., Garber J. D., Jones R. E.*, пат. США 3083236 (1963).
144. *Kimura G., Uematsu T., Miyake K.*, Yuke Gosei Kagaku Kyokai Shi, **22** (5), 372 (1964); C.A., **61**, 2967 (1964).
145. *Woods G. F., Sanders H.*, J. Am. Chem. Soc., **68**, 2111 (1946).
146. *Milligan J. C.*, пат. США 3046311 (1962).
147. *Sugino K., Midzuguchi J.*, J. Chem. Soc. Jap., **64**, 1385 (1943); C.A., **41**, 4483 (1947).
148. *Adkins H., Connor R.*, J. Am. Chem. Soc., **53**, 1093 (1931).
149. *Кауфман Д., Рив У.*, «Синтезы органических препаратов», сб. 4, ИЛ, М., 1953, стр. 414.
150. *Wojcik B., Adkins H.*, J. Am. Chem. Soc., **55**, 4939 (1933).
151. *Franke A., Lieben F., Glaubach S.*, Monatsh., **43**, 228 (1922).
152. *Haworth E., Perkin W. H., Jr.*, J. Chem. Soc., **65**, 598 (1894).
153. *Bennett G. M., Heathcoat F.*, J. Chem. Soc., **1929**, 271.
154. *Hamonet J.*, Bull. Soc. Chim. Fr., [3], **33**, 538 (1905).
155. *Dionneau R.*, Ann. Chim. Phys., [9], **3**, 228 (1915).
156. *Gustavson G., Demjanov N.*, J. Prakt. Chem., [2], **39**, 542 (1889).
157. *Dekkers P. J.*, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, **9**, 101 (1890).
158. *Dreyfus H.*, пат. США 2389347 (1945).
159. *Anderson T., Lindsey R. V.*, пат. США 3081357 (1963).
160. *Sabatier P., Mailhe A.*, Compt. Rend., **146**, 1194 (1908).
161. *Робек А., Адкинс Г.*, «Синтезы органических препаратов», сб. 4, ИЛ, М., 1953, стр. 559.
162. *Staudinger H., Staiger F.*, Ann., **517**, 72 (1935).
163. *Coops J., Dienske J. W., Aten A.*, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, **57**, 307 (1938).
164. *Olberg R. C., Pines H., Ipatieff V. N.*, J. Am. Chem. Soc., **66**, 1097 (1944).
165. *Baeyer A.*, Ann., **278**, 92 (1894).
166. *Coops J., Dienske J. W., Smit W. M.*, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, **57**, 637 (1938).
167. *Perrine T. D., White W. C.*, J. Am. Chem. Soc., **69**, 1543 (1947).
168. *Левин С. З., Динер И. С., Гуревич Г. С.*, Нефтехимия, **2**, 566 (1962).
169. *Akin G. A., Lewis H. J., Reid T. F.*, англ. пат. 988012 (1965); C.A., **63**, 514 (1965).
170. *Hasek R. H., Elam E. U.*, пат. ФРГ 1144703 (1963); C.A., **60**, 4028 (1964).
171. *Smith P., Jubb A. H.*, англ. пат. 902372 (1962); C.A., **58**, 458 (1963).
172. *Гуревич Г. С., Левин С. З., Динер И. С.*, ЖОХ, **34**, 696 (1964).
173. *Naumann H. J., Schmidt H.*, J. Prakt. Chem., **29** (3—6), 230 (1965).
174. *Hasek R. H., Knowles M. B.*, пат. США 2917549 (1959).

175. *Adkins H., Wojcik B., Covert L. W.*, J. Am. Chem. Soc., **55**, 1673 (1933).
176. *Lazier W. A.*, пат. США 2105664 (1938).
177. *Haggis G. A., Owen L. N.*, J. Chem. Soc., **1953**, 393.
178. *Haggis G. A., Owen L. N.*, J. Chem. Soc., **1953**, 399.
179. *Haggis G. A., Owen L. N.*, J. Chem. Soc., **1953**, 406.
180. *Mugno M., Bornengo M.*, Chim. Ind. (Milan), **46** (1), 5 (1964).
181. *Смит Ч. У., Нортон Д. Дж.*, «Синтезы органических препаратов», сб. 5, ИЛ., М., 1954, стр. 24.
182. *Miller L. L., Johnson J. R.*, J. Org. Chem., **1**, 138 (1936).
183. *Felix F., Meyer P., Harder H.*, Helv. Chim. Acta, 8, 325 (1925).
184. *Hasek R. H., Elam E. U., Martin J. C., Nations R. G.*, J. Org. Chem., **26**, 700 (1961).
185. *Hasek R. H., Elam E. U.*, пат. США 2936324 (1960).
186. *Elam E. U., Hasek R. H.*, пат. США 3190928 (1965).
187. *Markownikoff W.*, Ann. **302**, 22 (1898).
188. *Робек А., Адкинс Г.*, «Синтезы органических препаратов», ИЛ, М., 1953, стр. 559.
189. *Wieland H., Schlichting O., v. Langsdorff W.*, Z. Physiol. Chem., **161**, 77 (1926).
190. *Blomquist A. T., Longone D. T.*, J. Am. Chem. Soc., **79**, 3916 (1957).
191. *Franke A., Sigmund F.*, Monatsh., **46**, 70 (1925).
192. *Shortridge R. W., Craig R. A., Greenlee K. W., Derfer J. M., Boord C. E.*, J. Am. Chem. Soc., **70**, 949 (1948).
193. Англ. пат. 944110 (1963); C.A., **61**, 6878 (1964).
194. *Brown H. C., Subba Rao B. C.*, J. Am. Chem. Soc., 78, 2582 (1956).
195. *Ray J. N., Mukherji A., Gupta N. D.*, J. Indian Chem. Soc., **38**, 705 (1961).
196. *Pritchard J. E.*, пат. США 2814649 (1957).
197. *Стефенсон Э. Ф. М.*, «Синтезы органических препаратов», сб. 6, ИЛ, М., 1956, стр. 42.
198. *Ruggli P., Theilheimer W.*, Helv. Chim. Acta, **24**, 906 (1941).
199. *Ruggli P., Bussemaker B. B., Müller W.*, Helv. Chim. Acta, **18**, 616, 619 (1935).
200. *Ruggli P., Prijs B.*, Helv. Chim. Acta, **28**, 688 (1945).
201. *Pritchard J. E., Franzus B.*, пат. США 2939886 (1960).
202. *Nemirowsky J.*, J. Prakt. Chem., [2], **28**, 439 (1882).
203. *Vorländer D.*, Ann., **280**, 187 (1894).
204. *Spiegler L.*, пат. США 2873291 (1959).
205. *Brown M.*, пат. США 3334128 (1967).
206. *Katz M., Wittbecker E. L.*, пат. США 2787630 (1957).
207. *Rabjohn N.*, J. Am. Chem. Soc., **70**, 1181 (1948).
208. *Iwakura Y., Sakamoto M., Yasuda H.*, Nippon Kagaku Zasshi, **82**, 606—613 (1961); C.A., **56**, 8534 (1962).
209. *Norton F. H.*, пат. США 2923732 (1960).
210. *Wittbecker E. L., Katz M.*, J. Polymer Sci., **40**, 373 (1959).
211. *Caldwell J. R., Jackson W. J., Jr.*, пат. США 3096359 (1963).
212. *Hentschel W.*, J. Prakt. Chem., [2], **36**, 213 (1887).
213. *Cloëz S.*, Ann. Chim. Phys., [3], **17**, 302 (1846).
214. *Cahours A.*, Ann. Chim. Phys., [3], **19**, 346 (1847).
215. *Jones J. I.*, J. Chem. Soc., **1957**, 2735.
216. *Gross H., Rieche A., Höft E.*, Chem. Ber., **94**, 544 (1961).
217. *Bernstein H. J.*, J. Am. Chem. Soc., **74**, 2674 (1952).
218. Бельг. пат. 635368 (1963); C.A., **61**, 9413 (1964).
219а. *Siggia S.*, Quantitative Organic Analysis via Functional Groups, 3rd ed., Wiley, New York — London, 1963, pp. 8—72.
219б. *Siggia S.*, Quantitative Organic Analysis via Functional Groups, 3rd ed., Wiley, New York — London, 1963, pp. 179—186.
220. *Kienle R. H., Ferguson C. S.*, Ind. Eng. Chem., **21**, 349 (1929).
221. *Carlston E. F.*, Amer. Paint J., **42**, 1, 50 (1957).
222. *Hurd C. D., Blunck F. H.*, J. Am. Chem. Soc., **60**, 2419 (1938).
223. *Arnold R. T., Smith G. G., Dodson R. M.*, J. Org. Chem., **15**, 1256 (1950).
224. *Bailey W. J.*, SPE Trans., **5** (1), 59 (1965).
225. Neopentyl Glycol, Bull. No. N-115 Eastman Kodak Co., pp. 9—31, 35—47, 1963.
226. *Morison P., Hutchins J. E.*, Amer. Chem. Soc., Div. Org. Coatings Plastics, Chem., Preprints, **21**, 1, 159—170 (1961).
227. *Vincent H. L.*, Ind. Eng. Chem., **29**, 1267 (1937).
228. *Rust J. B.*, Ind. Eng. Chem., **32**, 64 (1940).
229. *Gallacher L., Bettelheim F. A.*, J. Polymer Sci., **58**, 697 (1962).
230. *Hinz W., Solow G.*, Silik. Tech., **8**, 178—185 (1957).
231. *Brice R. M., Eakman J. M., Kaufer D. M.*, SPE J., **19**, 984 (1963).
232. *Selker A. H.*, Mod. Plast., **40**, 1, 172 (1962).
233. *Zavaglia E. A., Billmeyer F. W., Jr.*, Off. Dig. J. Paint Technol. Eng., **36** (470), 221 (1964).
234. *Takahashi M.*, Sen-i Gakkaishi **14**, 374—377 (1958); C.A., **52**, 21217 (1958).

235. *Takahashi M.*, Kobunshi Kagaku, **15**, 273—278 (1958); C.A., **54**, 2802 (1960).
236. *Коршак В. В.*, *Виноградова С. В.*, *Власова Е. С.*, Изв. АН СССР, ОХН, **1954**, 1089.
237. *Hill J. W.*, *Carothers W. H.*, J. Am. Chem. Soc., **55**, 5031 (1933).
238. *Саундерс Дж. Х.*, *Фриш К. К.*, Химия полиуретанов, «Химия», М., 1968.
239. *Cinadr B. F.*, *Bobalek E. G.*, J. Appl. Polym. Sci., **6**, 32 (1962).
240. *Schollenberger C. S.*, пат. США 3015650 (1962).
241. *Schollenberger C. S.*, *Scott H.*, *Moore G. R.*, Rubber World, **137**, 549 (1958).
242. *Graham G. E.*, *Parker J. A.*, пат. США 2893969 (1959).
243. *Bayer O.*, Angew. Chem., **A49**, 257 (1947).
244. *Rinke H.*, *Schild H.*, *Siefken W.*, пат. США 2511544 (1950).
245. *Höchtlen A.*, Kunststoffe, **40**, 221—232 (1950).
246. *Hoshino T.*, *Ichikizaki I.*, Chem. High Polym. (Jap.), **2**, 328—330 (1945).
247. *Bayer O.*, *Müller E.*, Angew. Chem., **72**, 934 (1960).
248. *Smith C. H.*, Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop., **4** (1), 9 (1965).
249. *Pattison D. B.*, пат. США 2870097 (1959).
250. *Caldwell J. R.*, *Jackson W. J.*, *Jr.*, пат. США 2968646 (1961).
251. *Jackson W. J.*, *Jr.*, *Caldwell J. R.*, Adv. Chem. Ser., No. 34, 200—207 (1962).
252. Франц. пат. 1361204 (1964); C.A., **62**, 6592 (1965).
253. *Jackson W. J.*, *Jr.*, *Caldwell J. R.*, J. Appl. Polym. Sci., **7**, 1975 (1963).
254. *Hachihama Y.*, *Shono T.*, Technol. Rep. Osaka Univ., **9**, 361, 229—235 (1959).
255. *Wittbecker E. L.*, пат. США 2731446 (1956).
256. *Wittbecker E. L.*, *Katz M.*, J. Polymer Sci., **40**, 367—375 (1959).
257. *Wittbecker E. L.*, *Morgan P. W.*, J. Polymer Sci., **40**, 289—296 (1959).
258. *Морган П. У.*, Поликонденсационные процессы синтеза полимеров, «Химия», Л., 1970.
259. *Krzikalla H.*, *Bauer E.*, пат. ФРГ 801989 (1951); C.A., **45**, 3622 (1951).
260. *Sweeny W.*, J. Appl. Polym. Sci., **5**, 16, S15 (1961).
261. *Windholz T. B.*, пат. США 3200097 (1965).
262. *Batzer H.*, *Lang H.*, Makromol. Chem., **15**, 217 (1955).
263. *Коршак В. В.*, *Виноградова С. В.*, Изв. АН СССР, ОХН, **1957**, 866.
264. *Коршак В. В.*, *Виноградова С. В.*, *Беляков В. М.*, Изв. АН СССР, ОХН, **1957**, 730.
265. *Коршак В. В.*, *Виноградова С. В.*, *Власова Е. С.*, ДАН СССР, **94**, 61 (1954).
266. *Doak K. W.*, *Campbell H. N.*, J. Polymer Sci., **18**, 215 (1955).
267. *Коршак В. В.*, *Виноградова С. В.*, ЖОХ, **26**, 539 (1956).
268. *Batzer H.*, Makromol. Chem., **10**, 19 (1953).
269. *Шнелл Г.*, Химия и физика поликарбонатов, «Химия», М., 1967.

ГЛАВА 4

ОКСИКИСЛОТЫ

С. Коттис, Дж. Икономи

Steve Gust Cottis and James Economy,
Research and Development Division, The Carborundum Company,
Niagara Falls, New York

I. ВВЕДЕНИЕ

Оксикарбоновые кислоты были в числе первых синтезированных и идентифицированных органических соединений. К оксикислотам, которые встречаются в природе или образуются как промежуточные продукты в биохимических процессах, относятся гликолевая, молочная, β-оксимасляная, рицинолевая, яблочная, винная, лимонная и салициловая кислоты. Намного больше оксикарбоновых кислот было получено синтетическим путем; однако в синтезе сложных полиэфиров нашли применение лишь некоторые из них.

В этой главе в основном будут рассмотрены такие оксикислоты, поликонденсацией которых были получены полиэфиры.

Как показано ниже (разд. V), при попытке получения полиэфиров ряда оксикарбоновых кислот вместо поликонденсации идут другие реакции, например, β-оксикислоты имеют склонность к дегидратации, тогда как из γ-оксикарбоновых кислот получаются практически только лактоны. Полиэфиры типа АВ на основе β-оксикислот были синтезированы только полимеризацией лактонов с раскрытием цикла. Так как лактоны тесно связаны с оксикарбоновыми кислотами, в этой главе также коротко рассмотрены синтез и полимеризация наиболее важных лактонов.

Как правило, алифатические полиэфиры на основе оксикарбоновых кислот из-за невысокой теплостойкости не представляют особого практического интереса. Большое значение, по-видимому, должны были бы иметь полиэфиры на основе ароматических оксикарбоновых кислот как более высокотеплостойкие и сравнительно дешевые полимеры. Однако полимеры на основе салициловой кислоты склонны к образованию циклических структур, а полимер *м*-оксибензойной кислоты имеет невысокую температуру плавления.

Наиболее многообещающими являются полиэфиры, полученные из *п*-оксибензойной кислоты. Практическое применение находят такие волокнообразующие полиэфиры, как полиоксиметиленбензоил и полиоксиэтоксибензоил. Под торговой маркой «Эконол» известен с недавнего времени гомополиэфир *п*-оксибензойной кислоты. Такой полимер не плавится даже при 550 °С, его можно перерабатывать спеканием при 420 °С и давлении 700 кгс/см^2. Из всех известных полимеров этот полиэфир имеет самые высокие показатели по модулю упругости, теплопроводности, диэлектрическим свойствам и устойчивости к действию растворителей, причем такой полимер обладает самосмазывающими свойствами.

В начале главы рассмотрены общие методы синтеза алифатических и ароматических оксикарбоновых кислот. Затем более подробно обсуждаются синтез и свойства наиболее важных мономеров. В конце главы речь пойдет о различных классах полимеров на основе оксикарбоновых кислот, методах синтеза полиэфиров и отдельных областях их применения.

II. ОБЩИЕ ПУТИ СИНТЕЗА ОКСИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Общие методы синтеза оксикарбоновых кислот можно разделить на четыре группы: а) введение карбоксильной группы в спирты или фенолы; б) введение гидроксильной группы в карбоновые кислоты; в) одновременное введение в молекулу групп, дающих гидроксилы и карбоксилы; г) декарбоксилирование поликарбоновых кислот.

А. Введение карбоксильной группы в спирты или фенолы

1. РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ

Оксикислоты можно получать окислением гликолей разбавленной азотной кислотой или платиновой чернью и воздухом. Так, при окислении этиленгликоля образуется гликолевая кислота [1]

$$HOCH_2CH_2OH \xrightarrow{(O)} HOCH_2COOH.$$

Оксикарбоновые кислоты получаются при окислении оксиальдегидов. Окисление альдоля (β-оксимасляного альдегида) дает β-оксимасляную кислоту [2]

$$CH_3CH(OH)CH_2CHO \xrightarrow[H_2O]{Hg_2O} CH_3CH(OH){-}CH_2COOH$$

Аналогично этому окислением фенолальдегидов можно получать ароматические оксикислоты.

2. ЩЕЛОЧНОЕ ПЛАВЛЕНИЕ ЗАМЕЩЕННЫХ ФЕНОЛОВ

Алкильная группа у ароматического ядра фенолов при щелочном плавлении окисляется до карбоксильной группы. Так, при нагревании *о*-крезола с каустической содой при 260—270 °С в присутствии окиси меди [3] после подкисления выделяется салициловая кислота

$$CH_3{-}C_6H_4{-}OH \xrightarrow[CuO]{NaOH} \xrightarrow{HCl} HO{-}C_6H_4{-}COOH$$

Из фенола, четыреххлористого углерода и гидроокиси натрия в аналогичных условиях получается *п*-оксибензойная кислота вместе с небольшим количеством салициловой кислоты [4].

3. ПРИСОЕДИНЕНИЕ ДВУОКИСИ УГЛЕРОДА К ФЕНОЛАМ

По методу, разработанному Кольбе и Шмиттом, вначале получают феноляты щелочных металлов, затем проводят присоединение двуокиси углерода и после подкисления выделяют оксикислоту. При действии двуокиси углерода на натриевую соль β-нафтола под давлением при 280—290 °С образуется 3-окси-2-нафтойная кислота [5]

$$C_{10}H_7{-}ONa \xrightarrow{CO_2} C_{10}H_6(OH){-}COONa$$

4. ГИДРОЛИЗ ОКСИНИТРИЛОВ

Долгое время оксикарбоновые кислоты синтезировали основным или кислотным гидролизом оксинитрилов. Гидракриловая кислота (β-оксипропионовая кислота) получается гидролизом этиленциангидрина [6, 7].

$$HOCH_2CH_2CN \xrightarrow[\text{или кислота}]{\text{основание}} HOCH_2CH_2COOH.$$

5. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОКСИНИТРОСОЕДИНЕНИЙ

Недавно разработан [8] новый метод синтеза α-оксикарбоновых кислот, с помощью которого были получены с выходом 65—75% оксипропионовая, оксимасляная, оксивалерьяновая, оксиизовалерьяновая, оксикапроновая и оксиизокапроновая кислоты. В основу метода положено превращение оксинитросоединений в оксикарбоновые кислоты при кипячении нитросоединения в соляной кислоте. Таким способом из 1-нитропропанола-2 получают α-оксипропионовую кислоту

$$NO_2CH_2\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}HCH_3 \xrightarrow{HCl} HOOC-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}HCH_3 + HONH_2 \cdot HCl$$

Б. Введение гидроксильной группы в карбоновые кислоты

1. ВОССТАНОВЛЕНИЕ АЛЬДЕГИДОКИСЛОТ, КЕТОКИСЛОТ И МОНОЭФИРОВ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Оксикарбоновые кислоты получаются восстановлением альдегидо- или кетокислот амальгамой натрия или цинком в присутствии минеральных кислот. При восстановлении левулиновой кислоты амальгамой натрия образуется γ-валеролактон [9]

$$CH_3\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}CH_2CH_2COOH \xrightarrow{Na(Hg)} CH_3\underline{CHCH_2CH_2C}{=}O \quad (\text{цикл через } O)$$

Гликолевую кислоту можно получить восстановлением щавелевой кислоты цинком [10]

$$HOOCCOOH \xrightarrow[HCl]{Zn} HOCH_2COOH.$$

Дейлом [11] разработан общий метод синтеза ω-оксикислот с выходом 55—76% из моноэфиров дикарбоновых кислот. Вначале обработкой кислоты хлористым тионилом получают ее хлорангидрид, который затем восстанавливают в диоксане боргидридом натрия до ω-оксикарбоновой кислоты

$$HOOC(CH_2)_nCOOEt \xrightarrow{SOCl_2} \xrightarrow{NaBH_4} HOCH_2(CH_2)_nCO_2Et.$$

2. ЗАМЕЩЕНИЕ ГАЛОГЕНА В ГАЛОГЕНКАРБОНОВЫХ КИСЛОТАХ

По-видимому, одним из наиболее распространенных способов синтеза оксикарбоновых кислот является замещение галогенов в галогенокислотах на гидроксильные группы. Обычно реакцию проводят в присутствии ката-

синтеза полимочевин в растворе исходя из различных диизоцианатов и диаминов, реакции образования полимочевин рассмотрены в книге Моргана [363].

Прозрачные, нерастворимые полимеры получены из (1 : 1)-аддуктов диизоцианатов и этиленимина [364].

При взаимодействии диизоцианатов с гидразином и дигидразидами карбоновых кислот образуются полисемикарбазиды. Так, реакцией МДИ и дигидразида изофталевой кислоты в диметилсульфоксиде получают полисемикарбазид (**98**) [365—367]

$$OCN-C_6H_4-CH_2-C_6H_4-NCO + H_2NNHCO-C_6H_4-CONHNH_2 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow -\left[-COHN-C_6H_4-CH_2-C_6H_4-NHCONHNHOC-C_6H_4-CONHNH-\right]_n-$$

98

Аналогично реагируют диизоцианаты с диоксимами [365, 368].

Интерес заслуживают некоторые новые способы синтеза полимеров на основе диизоцианатов. Так, межфазной поликонденсацией изоцианатобензолсульфохлоридов и диаминов получают полисульфонамидомочевины (**99**) [58, 369]

$$OCNC_6H_4SO_2Cl + H_2N-R-NH_2 \longrightarrow -[-NHCONHC_6H_4SO_2NH-R-]_n-$$

99

Амидная NH-группа, соседняя с сульфоновой группой, настолько кислая, что образует соли [52]. Взаимодействием гликолей и хлорангидридов изоцианатокарбоновых кислот синтезируют полиэфироуретаны [370].

На основе диизоцианатов двухстадийной поликонденсацией получены высокотермостойкие полигетероарилены. Так, при взаимодействии 4,4'-диамино-3,3'-дифенилдикарбоновой кислоты и *n*-фенилендиизоцианата образуется полимочевина (**100**), при последующей циклодегидратации которой при 160—180 °С получают полигетероарилены (**101**). При термической перегруппировке **101** превращается в поли-3,3'-*n*-фенилен-6,6'-бисхиназолиндион (**102**), отличающийся очень высокой термостойкостью [371].

HOOC, COOH, H_2N, NH_2 + OCN—C_6H_4—NCO

↓

[—NHCONH— (HOOC)C_6H_3—C_6H_3(COOH) —NHCONH—C_6H_4—]$_n$

100

↓ $-H_2O$

[—N=C(O)(NH)— бис(бензоксазинон) —(NH)(O)C=N—C_6H_4—]$_n$

101

В. Одновременное введение гидроксил- и карбоксилобразующих групп в молекулу

1. ПРИСОЕДИНЕНИЕ ЦИАНИСТОГО ВОДОРОДА

Один из наиболее общих способов синтеза оксикислот заключается в присоединении цианистого водорода к альдегидам, кетонам и окиси этилена. Так, получают, например, из ацетальдегида молочную кислоту [16], а из окиси этилена гидракриловую кислоту [17]:

$$CH_3CHO + HCN \longrightarrow CH_3CH(OH)CN \xrightarrow{H_2O} CH_3CH(OH)COOH,$$

$$\underset{\diagdown O \diagup}{CH_2-CH_2} + HCN \longrightarrow CNCH_2CH_2OH \xrightarrow{H_2O} HOOCCH_2CH_2OH$$

2. ЩЕЛОЧНОЕ ПЛАВЛЕНИЕ АЛКИЛАРИЛСУЛЬФОКИСЛОТ

Салициловую кислоту можно получить щелочным плавлением *о*-толуолсульфокислоты [18]

$$o\text{-}CH_3C_6H_4SO_3H \xrightarrow{NaOH} o\text{-}HOC_6H_4COOH$$

3. ОКИСЛЕНИЕ ПАРАФИНОВ

Практическое применение находит окисление парафинов [19], по которому обычно получают смесь оксикислот, имеющих 13—35 атомов углерода.

Г. Декарбоксилирование поликарбоновых кислот

Этилвинная кислота, например, при нагревании до 180 °С дает α-оксимасляную кислоту [20].

$$C_2H_5C(OH)(COOH)_2 \xrightarrow[-CO_2]{} C_2H_5CH(OH)COOH$$

Из 2-метил-1,1-циклопропандикарбоновой кислоты получают γ-валеролактон и 2-метилциклопропанкарбоновую кислоту [21]

$$\underset{\diagdown \underset{\underset{CH_3}{|}}{CH} \diagup}{CH_2-C(COOH)_2} \xrightarrow{\Delta} \underset{\lfloor__ O __\rfloor}{CH_3CHCH_2CH_2C{=}O} + \underset{\diagdown \underset{\underset{CH_3}{|}}{CH} \diagup}{CH_2CHCOOH}$$

III. СИНТЕЗ МОНОМЕРОВ

В этом разделе читатель познакомится с имеющими наибольшее практическое значение способами синтеза различных мономеров. Описываются условия реакции, способы выделения и очистки мономеров, указаны их выходы. В некоторых случаях, относящихся преимущественно к последним патентам, подробные экспериментальные методики отсутствуют, поэтому

авторы были вынуждены внести некоторые дополнения. Там, где это возможно, приведены анализ, токсичность и условия хранения мономеров. Полиэфиры некоторых оксикарбоновых кислот не описаны в периодической литературе, методики их синтеза приведены исключительно в справочных целях. Из обсуждения исключены мономеры, имеющие две гидроксильные или две карбоксильные группы, а также оксикислоты, содержащие иные функциональные группы, например галогены или двойные углерод-углеродные связи.

В промышленном масштабе освоен синтез только очень небольшого числа оксикарбоновых кислот. Молочную и салициловую кислоты получают в промышленности уже в течение многих лет. В сборниках «Органические реакции» и «Синтезы органических препаратов» имеется подробное описание синтеза некоторых мономеров. Во многих случаях большие трудности вызывает выделение чистого мономера. Низкоплавкие мономеры, особенно загрязненные исходными веществами или побочными продуктами (лактонами), имеющими близкие растворимость и температуры плавления, трудно очищать перекристаллизацией. При перегонке же их часто образуются лактоны или идет поликонденсация (см. разд. V). Часто мономер выделяют из реакционной смеси в виде лактона. По указанным соображениям наряду со способом получения оксикарбоновой кислоты, а иногда и вместо него приводится синтез соответствующего лактона.

Рассматриваемые ниже оксикислоты расположены в соответствии с их химическим строением.

А. $C_2H_4O_3$

1. ГЛИКОЛЕВАЯ КИСЛОТА

[оксиуксусная, или оксиэтановая кислота (IUPAC)] $HOCH_2COOH$

До 1940 г. малотоннажное производство гликолевой кислоты было основано на гидролизе монохлоруксусной кислоты гидроокисью натрия. Позднее было освоено получение ее электролитическим восстановлением щавелевой кислоты. В настоящее время производство гликолевой кислоты в США базируется на каталитической реакции формальдегида и окиси углерода. Согласно одному из способов [22], реакцию ведут в течение 1 ч при 160—170 °С в присутствии как катализатора серной кислоты (в виде раствора в не менее чем 0,5 моля органической кислоты, например уксусной, на 1 моль формальдегида). Взаимодействие формальдегида и окиси углерода можно проводить также под давлением в присутствии воды [23]. Хорошими катализаторами также являются соляная, фосфорная, муравьиная, гликолевая кислоты и трехфтористый бор.

Гликолевая кислота выпускается только в виде 70%-ного водного раствора, причем свободная кислота составляет 62%, а остальное количество приходится в основном на полигликолиды, которые находятся в равновесии с мономером. Максимальное содержание муравьиной кислоты составляет 0,45%, а количество золы равно 0,35%. Содержание неорганических веществ например железа, хлора и меди, не превышает 10 млн$^{-1}$.

Растворы оксиуксусной кислоты, не содержащие примесей других кислот или омыляющихся соединений, можно анализировать прямым титрованием стандартным раствором щелочи. Для определения содержания свободной кислоты необходимо избегать избытка щелочи и повышения температуры выше 5 °С, так как в противном случае могут быть получены завышенные результаты вследствие гидролиза поликислот. Суммарное содержание кислоты определяют кипячением с избытком щелочи и последующим обратным титрованием кислотой.

При введении внутрь организма чистая гликолевая кислота умеренно токсична. Особенно раздражающе она действует на поврежденную кожу.

Кратковременное воздействие на неповрежденную кожу вряд ли опасно, хотя на барабаны с гликолевой кислотой и ставятся этикетки с предупреждающими надписями. Кроме барабанов, для перевозки гликолевой кислоты используются специальные танки.

Хотя для синтеза полиэфиров пригодна техническая гликолевая кислота, полиоксиацетали предпочтительно получают нагреванием солей хлоруксусной кислоты (выход 92—96%) [24] или из димерного лактона, в данном случае гликолида.

2. ГЛИКОЛИД
(*n*-диоксандион-2,5) $C_4H_4O_4$

Впервые гликолид был синтезирован, но не охарактеризован в 1859 г. фон Хайнцем [25]. Выход гликолида при синтезе его нагреванием хлорацетата при температурах до 320 °С и остаточном давлении 7 мм рт. ст. не превышает 20% [24]. С выходом до 72% и т. пл. 82—83 °С гликолид образуется при вакуум-перегонке хлорацетата натрия в присутствии меди [24].

Применяемый в настоящее время способ производства гликолида [26] заключается в нагревании монохлорацетата щелочного или щелочноземельного металла при 200—240 °С в присутствии двуокиси кремния в соотношении от 1:3 до 1:6. Монохлорацетат вначале высушивают в вакууме, после чего нагревают в течение 2 ч в вакууме при 210—215 °С с активированной двуокисью кремния.

В результате вакуум-перегонки получают гликолид с выходом 83%, т. пл. 80 °С.

Б. $C_3H_6O_3$

1. МОЛОЧНАЯ КИСЛОТА
(2-оксипропановая кислота) $CH_3CH(OH)COOH$

В США производство и потребление молочной кислоты начались раньше, чем в других странах. Первый завод по получению молочной кислоты ферментативным способом был пущен в 1881 г. В 1962 г. были разработаны способы синтеза этой кислоты окислением пропилена и гидролизом лактонитрила. В настоящее время используются и ферментативный гидролиз, и синтез [27].

2. ФЕРМЕНТАТИВНЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ

В промышленности молочную кислоту получают ферментативным гидролизом крахмала, глюкозы или сусла зерна или картофеля. Как видно из уравнения

$$C_6H_{12}O_6 \longrightarrow 2CH_3CH(OH)COOH,$$

теоретически глюкоза целиком превращается в молочную кислоту. Применяются различные штаммы бактериального гена *Lactobacillus* и некоторые плесени из них. При использовании термофильного штамма *L. delbrueckii*, который действует наиболее эффективно при 50 °С и pH 5,0—5,5, решаются многие проблемы, связанные с загрязнениями и стерилизацией. Реакцию проводят в присутствии карбоната кальция, который нейтрализует молочную кислоту (так, чтобы pH был не слишком низким) и облегчает выделение продукта. Свободную кислоту выделяют добавлением серной кислоты, которая осаждает кальций в виде его сульфата.

В зависимости от категории молочной кислоты используют различную технологию ее выделения. Различают следующие категории молочной кислоты: пищевая кислота 50 и 80%-ная, 50 и 80%-ная кислота для пластмасс

и 22 и 44%-ная техническая кислота, причем все они затариваются в барабаны. Кислота более высокой концентрации (85%-ная) продается в стеклянных емкостях. Краткий обзор по микробиологическому синтезу и производству молочной кислоты и областям ее применения опубликован в 1967 г. [28].

3. СИНТЕЗ МОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ

Оксикарбоновая кислота образуется в качестве побочного продукта производства акрилонитрила из лактонитрила (циангидрина уксусного альдегида). Вначале кислотным гидролизом лактонитрила получают водный раствор неочищенной молочной кислоты, очищают его и доводят до 50 или 80%-ной концентрации. При гидролизе лактонитрила в промышленности получают бесцветную термически стойкую молочную кислоту с выходом 80%, которая не содержит остаточных сахаров [29]. В ряде стран молочную кислоту получают окислением пропилена. Так, пропилен пропускают через азотную кислоту (или окись азота, или кислород и азотную кислоту, а также их смеси), выдерживают смесь 1 ч при 10 °С, охлаждают, обезгаживают, обрабатывают сначала водой, а потом карбонатом натрия до pH 1. После 20 ч нагревания при 100 °С реакционную смесь экстрагируют изопропиловым эфиром и после упаривания последнего получают молочную кислоту с выходом 73,8% [30]. Молочная кислота образуется также в результате гидролиза ее нитрата, который в свою очередь получают из пропилена, четырехокиси азота и кислорода [31].

В процессе повышения концентрации растворов молочной кислоты вместе с удалением воды идет самоконденсация кислоты с образованием сначала лактилмолочной, а затем полимолочной кислоты. При выдерживании концентрированного раствора в течение нескольких недель при комнатной температуре устанавливается равновесие между различными соединениями. Стандартный метод анализа [32] молочной кислоты заключается в регулируемом окислении ее до уксусного альдегида, который в свою очередь поглощается бисульфитом натрия и титруется иодометрически. Для определения суммарного количества молочной кислоты необходимо вначале омылить все полимолочные кислоты кипящей водой или стандартной щелочью. Оценку степени чистоты оптически активных форм молочной кислоты можно проводить измерением их оптической активности. Молочная кислота относится к разряду малотоксичных веществ, поэтому при работе с ней необходимо соблюдать обычную осторожность.

4. ЛАКТИД

(2,5-диметил-*п*-диоксандион-3,6) $C_6H_8O_4$

При вакуум-перегонке молочной кислотой образуется димер, лактид (2,5-диметил-*п*-диоксандион-3,6) $C_6H_8O_4$. Циклический эфир был синтезирован и охарактеризован Карозерсом с сотр. [33]. В промышленности его получают с высоким выходом нагреванием молочной кислоты сначала до температуры ~135 °С, отвечающей началу ее гомополиконденсации [34]. При повышении температуры до 200 °С полимер перегруппировывается в лактид, который перегоняют в вакууме в присутствии соответствующей жидкости или газообразного носителя или без них. Оптически активный лактид получают поликонденсацией *l* (+)-молочной кислоты (соответствующей 80%-ной концентрации) с последующей деполиконденсацией полилактида в вакууме в присутствии окиси цинка при 210—250 °С, $[\alpha]_D$ (20 °С) —255°. Лактид выпускается фирмой Clinton Corn Company, Iowa. Данные по токсичности лактида отсутствуют, известно лишь, что при нагревании лактида выделяются едкие пары.

5. ГИДРАКРИЛОВАЯ КИСЛОТА
(3-оксипропановая кислота) $HOCH_2CH_2COOH$

Гидракриловая кислота не относится к числу мономеров, широко применяющихся в синтезе полимеров. Это объясняется тем, что при дегидратации ее преимущественно образуется акриловая кислота, а не лактон или полимер. Синтез ее щелочным гидролизом этиленхлоргидрина описан в сборнике «Синтезы органических препаратов» [6]. Оксикислота получается с низким выходом (28—31%) в виде некристаллизующейся, гигроскопической сиропообразной массы. Ее можно получать также гидролизом β-бромпропионовой кислоты, а также действием щелочи на акриловую кислоту.

6. β-ПРОПИОЛАКТОН
(оксетанон-2) $C_3H_4O_2$

Поли-3-оксипропионил можно получить полимеризацией β-пропиолактона, продукта взаимодействия кетена и формальдегида при температуре ниже 25 °С в присутствии катализаторов Фриделя — Крафтса [36—38]. Газообразный кетен смешивают с током формальдегида со скоростью 0,5 моль/ч под слоем перемешиваемого раствора хлористого алюминия и хлористого цинка в ранее полученном β-пропиолактоне. Реакцию ведут в течение 6 ч в интервале температур 5—20 °С. После окончания реакции смесь разгоняют при остаточном давлении 10 мм рт. ст. и получают с высоким выходом лактон с т. кип. 47—51 °С. Описана [39] очистка смесей β-пропиолактона и ангидридов алифатических кислот. Сначала смесь гидролизуют водой из расчета 4—6 молей H_2O на 1 моль ангидрида. Получающиеся вещества разгоняют на тарельчатой колонке при давлении 50 мм рт. ст. и температуре в кубе 110 °С. На пятой тарелке, считая от дна, из смеси 83% лактона, 15% уксусного ангидрида и 2% уксусной кислоты регенерируется β-пропиолактон 98,5%-ной чистоты.

Этот лактон является весьма токсичным веществом. Даже в небольших дозах при малых экспозициях он может вызвать смерть или хроническое отравление. Поэтому работа с β-пропиолактоном требует очень большой осторожности. При исследовании канцерогенной активности ряда β-лактонов было найдено [40], что введение на протяжении 34 недель дважды в день β-пропиолактона в количестве 0,1 мг приводит к образованию в месте инъекции саркомы. Однако, по другим данным [41], β-лактон не обладает канцерогенными свойствами. По поведению при нагревании или при действии открытого огня β-лактон следует относить к разряду среднеогнеопасных веществ; β-пропиолактон может реагировать с окислителями. Хранить его рекомендуется при 5—10 °С; при таких температурах он достаточно устойчив. В настоящее время в США производство β-пропиолактона сосредоточено на фирме Celanese Chemical Company, New York.

В. $C_4H_8O_3$

1. α-ОКСИМАСЛЯНАЯ КИСЛОТА
(2-оксибутановая кислота) $CH_3CH_2CH(OH)COOH$

Марковников [42] получал α-оксимасляную кислоту нагреванием α-броммасляной кислоты с водным карбонатом калия в течение 5—6 ч. Карбонат разлагали соляной кислотой, хлористый калий и бромистый калий отфильтровывали, а фильтрат экстрагировали эфиром. Кислоту очищали вакуум-перегонкой. Джилман и Эбботт [43] синтезировали эту кислоту с выходом 46%, исходя из окиси трихлорпропилена. К раствору окиси в безводном эфире при —75 °С добавляли метиллитий. Продукт гидролизо-

вали кислотой и водой. Перегонкой при 44—46 °С/3 мм рт. ст. получали с выходом 85% 1,1,1-трихлорбутанол-2. При кипячении в смеси сода — вода — спирт он гидролизуется до кислоты, которую выделяют в виде цинковой соли. Подкислением соли с последующей перегонкой при 138—141 °С/11 мм рт. ст. получали чистую кислоту (т. пл. 41—43 °С). С выходом 65—75% оксикислота образуется при кипячении в течение 10 ч 1-нитробутанола-2 с 2 ч. 15%-ной соляной кислоты с последующей фильтрацией и упариванием фильтрата [8]. Описано [44] производство такой оксикислоты из ацетонциангидрина.

2. β-ОКСИМАСЛЯНАЯ КИСЛОТА
(3-оксибутановая кислота)
$CH_3CH(OH)CH_2COOH$

В 1869 г. Вислиценус [45] получил β-оксимасляную кислоту восстановлением этилацетоацетата амальгамой натрия. В 1946 г. был запатентован способ синтеза такой кислоты окислением свежеперегнанного β-оксимасляного альдегида. Окисление проводили ванадиевой кислотой в уксусной кислоте в течение 24 ч при 55 °С и давлении 1200 мм рт. ст. Из 54 г альдегида было получено 25 г β-оксимасляной кислоты с т. кип. 125—130 °С/8 мм рт. ст. При использовании в аналогичных условиях ацетата кальция 65 г. альдегида дает 35 г кислоты.

3. β-БУТИРОЛАКТОН
(2-метилоксетанон-3) $C_4H_6O_2$

Синтез β-бутиролактона, который выпускается в промышленных масштабах, описан в «Органических реакциях» [47]. В раствор эфирата трехфтористого бора в сухом эфире одновременно вводят раствор ацетальдегида в сухом эфире и газообразный кетен. Реакцию ведут при 10—15 °С. Катализатор разлагают добавлением 50%-ного раствора едкого натра. Реакционную смесь разгоняют сначала при атмосферном, а в конце при пониженном давлении. При повторной перегонке получают 70% лактона с т. кип. 54—56°С/10 мм рт.ст. Бутиролактон синтезируют также восстановлением дикетена [48]. Свежеперегнанный дикетен, разбавленный этилацетатом и содержащий 4% уксусного ангидрида и палладиевую чернь, гидрируют при перемешивании при 0 °С. После прекращения поглощения водорода смесь фильтруют и образовавшийся бутиролактон перегоняют. Превращение дикетена в лактон, практически не содержащий масляной кислоты, идет на 93%. По данным одной из работ [41], β-бутиролактон обладает канцерогенной активностью, причем γ-бутиролактон этим свойством не обладает.

4. γ-ОКСИМАСЛЯНАЯ КИСЛОТА
(4-оксибутановая кислота) $HOCH_2CH_2CHCOOH$

Из-за склонности к образованию лактона чистую γ-оксимасляную кислоту получить трудно. Поли-4-оксибутироил был синтезирован только недавно (см. разд. V) полимеризацией γ-бутиролактона.

5. γ-БУТИРОЛАКТОН
(тетрагидрофуранон-2) $C_4H_6O_2$

γ-Бутиролактон можно получить с выходом до 50% вместе с тетрагидрофураном и 1,4-диоксибутаном путем гидрирования малеинового ангидрида (5—20%-ные растворы) при 225—275 °С и давлении 210—700 атм [49]. Из 20%-ного раствора малеинового ангидрида бутиролактон образуется

с 74%-ным выходом при проведении реакции при 25 °С и давлении 140 атм. Раствор γ-броммасляной кислоты и этилата натрия в абсолютном этаноле кипятят в течение 5 ч. При этом выделяется осадок бромистого натрия. После отгонки этанола лактон выделяют из остатка экстракцией эфиром. Эфир упаривают и лактон перегоняют при атмосферном давлении. Выход лактона составляет 67%, т. кип. 202—206 °С, удельный вес при 28 °С 1,1054, $n_D^{28,5}$ 1,4343 [50]. γ-Бутиролактон относится к разряду малотоксичных веществ. По поведению γ-бутиролактона при нагревании и действии пламени его, вероятно, следует относить к числу среднеогнеопасных веществ, с окислителями он может вступать в реакцию. Промышленное производство его организовано фирмой G.A.F. Corporation (New York).

Г. $C_5H_{10}O_3$

1. α-ОКСИВАЛЕРЬЯНОВАЯ КИСЛОТА

(2-оксипентановая кислота)

$CH_3CH_2CH_2CH(OH)COOH$

Свободная α-оксивалерьяновая кислота получается при восстановлении α-кетокислоты амальгамой натрия [51]. Очищают ее путем перекристаллизации цинковой соли. Кислота представляет собой очень гигроскопичное, сравнительно низкоплавкое вещество (т. пл. 34 °С). Другой способ синтеза ее основан на гидролизе циангидрина масляного альдегида [52] или кипячении 1-нитропентанола-2 с соляной кислотой [8].

2. β-ОКСИВАЛЕРЬЯНОВАЯ КИСЛОТА

(3-оксипентановая кислота)

$CH_3CH_2CH(OH)CH_2COOH$

Для получения β-оксивалерьяновой кислоты используется реакция Реформатского (см. разд. II,Б,5) между пропионовым альдегидом и бромуксусной кислотой [53]. Натриевую столь кислоты, образующуюся после гидролиза каустической содой, подкисляют разбавленной серной кислотой. Оксикислоту экстрагируют эфиром, после чего эфирный слой в течение длительного времени вымораживают. В конце концов получают с низким выходом практически чистую β-оксивалерьяновую кислоту. После повторной перекристаллизации кислота плавится при 43—44 °С.

3. γ-ВАЛЕРОЛАКТОН

(2-метилтетрагидрофуранон-5) $C_5H_8O_2$

γ-Валеролактон синтезируют с количественным выходом паро- или жидкофазным гидрированием левулиновой кислоты (4-оксопентановой кислоты). Исходная левулиновая кислота получается при гидролизе сахарозы концентрированной соляной кислотой. Парофазное гидрирование левулиновой кислоты до γ-валеролактона [54] проводят при атмосферном давлении в присутствии восстановленной окиси меди(II) на двуокиси кремния или хромита меди. С количественным выходом лактон получается при гидрировании на хромите меди при 200 °С, когда скорость пропускания левулиновой кислоты составляет 0,82—1,2 г/мин, скорость подачи водорода — 5 л/мин. С теоретическим выходом γ-валеролактон удается получить в качающемся автоклаве гидрированием левулиновой кислоты над окисью платины под давлением 2,3—3,0 атм в растворе безводного эфира [55]. Этот лактон, вероятно, является малотоксичным веществом, однако точные данные в литературе отсутствуют. Лактон можно получать в промышленных масштабах.

17—01030

4. δ-ВАЛЕРОЛАКТОН
(тетрагидропиранон-2) $C_5H_8O_2$

δ-Валеролактон получили в 1902 г. [56] нагреванием очищенной δ-иодовалерьяновой кислоты с этилатом натрия в абсолютном этаноле и очищали его перегонкой при 218—220 °С. Выход лактона составлял 58%, удельный вес (20 °С) 1,1130; n_D^{20} 1,4600. Лактон синтезировали также взаимодействием тетрагидрофурана с окисью углерода в автоклаве [57]. Побочными продуктами реакции являются адипиновая кислота и ее лактон. С наиболее высоким выходом δ-валеролактон получается при 200 °С и давлении 50 атм в присутствии катализатора иодистого никеля. Выход адипиновой кислоты в таком процессе составляет 28,6%, а выход δ-валеролактона — 32%. Известны различные варианты синтеза такого лактона из тетрагидрофурана, отличающиеся условиями реакции и природой катализатора [58]. Лактон получают также окислением циклопентанона надуксусной кислотой. После восьмичасового нагревания кетона при 40 °С δ-валеролактон образуется с выходом 84%, т. кип. 83 °С/4 мм рт. ст., n_D^{20} 1,4540 [59]. Лактон производится в промышленном масштабе.

5. α-ОКСИИЗОВАЛЕРЬЯНОВАЯ КИСЛОТА
(2-окси-3-метилбутановая кислота) $(CH_3)_2CHCH(OH)COOH$

α-Оксиизовалерьяновую кислоту синтезируют кипячением 2%-ного раствора карбоната кальция с α-бромизовалерьяновой кислотой в течение 10 мин. Смесь фильтруют и фильтрат упаривают. При добавлении спирта начинается кристаллизация кальциевой соли. Дополнительное количество оксикислоты получают добавлением в фильтрат хлористого цинка, в результате чего выпадает осадок цинковой соли α-оксиизовалерьяновой кислоты. Суммарный выход кислоты в виде ее солей составляет 70% [60].

6. β-ОКСИИЗОВАЛЕРЬЯНОВАЯ КИСЛОТА
(3-окси-3-метилбутановая кислота) $(CH_3)_2C(OH)CH_2COOH$

β-Оксиизовалерьяновая кислота легко образуется при окислении диацетонового спирта. Диацетоновый спирт добавляют к охлажденному до 10 °С щелочному раствору гипохлорита натрия, полученному из гидроокиси натрия, хлора и воды. Сразу же начинается реакция, и достаточно нескольких минут, чтобы смесь сильно закипела. Смесь перемешивают при кипячении в течение 3 ч, а затем оставляют на ночь. Подкисляют смесь, экстрагируют из нее продукт метилэтилкетоном и перегоняют. Выход β-оксиизовалерьяновой кислоты составляет 70%.

7. β-ИЗОВАЛЕРОЛАКТОН
(3,3-диметилоксетанон-4) $C_5H_3O_2$

Для получения β-изовалеролактона газообразный кетен пропускают через перемешиваемую смесь ацетона и 0,2% тиоцианата цинка при 25—30 °С. Катализатор нейтрализуют водным карбонатом натрия и бо́льшую часть ацетона упаривают в вакууме при 25 °С. Остаток перегоняют и получают β-изовалеролактон с выходом 75% (т. кип. 54—55 °С/10 мм рт. ст.); n_D^{20} 1,4126 [47].

8. ОКСИПИВАЛИНОВАЯ КИСЛОТА
(2,2-диметил-3-оксипропаиовая кислота) $HOCH_2C(CH_3)_2COOH$

Оксипивалиновую кислоту можно получить окислением 2,2-диметил-3-оксипропаналя. Во вращающийся автоклав загружают альдегид, воду и начинают подачу кислорода. Смесь перемешивают 2 ч при 80 °С и давле-

нии 100 атм. После охлаждения кислоту экстрагируют эфиром. Выход оксикислоты 75%, т. кип. 123 °С. Количество непрореагировавшего альдегида составляет 11% [62].

Д. $C_6H_{12}O_3$

1. α-ОКСИКАПРОНОВАЯ КИСЛОТА

(2-оксигексановая кислота)

$CH_3(CH_2)_3CH(OH)COOH$

На первой стадии синтеза α-оксикапроновой кислоты кипятят в течение 1 ч раствор α-бромкапроновой кислоты и карбоната натрия в воде. К горячему раствору добавляют ацетат меди и осаждают светло-зеленую медную соль оксикислоты. После охлаждения соль отфильтровывают, промывают водой и после сушки на воздухе получают медную соль с выходом 60%.

Суспензию такой соли в горячей воде обрабатывают сероводородом и образующийся сульфид меди отфильтровывают. После упаривания фильтрата оксикислоту экстрагируют эфиром, эфир упаривают, а оставшийся продукт подвергают перекристаллизации из петролейного эфира. Таким способом получают чистую кислоту с т. пл. 60—62 °С. Много продукта теряется на стадии превращения соли в свободную кислоту [63].

α-Оксикапроновую кислоту получают также [64] обработкой 2-тиенилгликолевой кислоты никелем Ренея 20%-ным едким натром или нагреванием бутилоксималоновой кислоты при температуре выше 123 °С [65].

2. β-ОКСИКАПРОНОВАЯ КИСЛОТА

(3-оксигексановая кислота)

$CH_3(CH_2)_2CH(OH)CH_2COOH$

Соль β-оксикапроновой кислоты получают реакцией Реформатского масляного альдегида и этилбромацетата с последующим гидролизом и нейтрализацией продукта реакции [53]. β-Оксикапроновую кислоту можно выделить кристаллизацией из охлажденной смеси ацетона и двуокиси углерода или охлаждением масла без растворителя. Продукт плавится при температуре 13 °С.

3. γ-КАПРОЛАКТОН

(2-этилтетрагидрофуранон-5) $C_6H_{10}O_2$

Конденсация пропионового альдегида и малоновой кислоты в бензоле в присутствии третичного амина приводит к образованию с 67%-ным выходом смеси гексеновых кислот, из которой γ-капролактон получают с выходом 74% при нагревании в 80%-ной серной кислоте в течение 1 ч при 80 °С [66]. Выделяют лактон нейтрализацией в растворе карбоната натрия с последующей экстракцией эфиром. Лактон получают также [67] нагреванием смеси пропионового альдегида, малоновой кислоты и пиридина в течение 1 ч на кипящей водяной бане, после чего реакционную смесь выливают в холодную разбавленную соляную кислоту. Смесь экстрагируют эфиром, эфирный раствор в свою очередь экстрагируют 10%-ным едким натром. Полученный водный раствор нейтрализуют, экстрагируют эфиром, эфир упаривают, а оставшиеся гексеновые кислоты перегоняют. Синтез γ-лактона ведут в условиях, которые были описаны выше. С выходом 50% γ-лактон (т. кип. 103 °С/14 мм рт. ст.) образуется при обработке *транс*-δ-гексеновой кислоты полифосфорной кислотой [68].

4. δ-КАПРОЛАКТОН
(2-метилтетрагидропиранон-6) $C_6H_{10}O_2$

δ-Капролактон получают гидрированием резорцина в растворе едкого натра на никеле Ренея в течение 8 ч при 150 °С и давлении (начальном) 50 атм в присутствии кремнийорганического антивспенивателя [69]. Смесь фильтруют, подкисляют концентрированной серной кислотой, кипятят и экстрагируют 18 ч с эфиром. Перегонка дает 80% лактона с т. кип. 110—111 °С/11 мм рт. ст. С выходом 81% лактон (т. кип. 110—112° С/15 мм рт. ст., n_D^{20} 1,4402) образуется при восстановлении 5-оксогексановой кислоты на никеле Ренея в этаноле или уксусной кислоте при 65—100 °С и давлении 90—100 атм [70]. При восстановлении 5-оксогексановой кислоты боргидридом натрия в диоксане выход δ-капролактона с т. кип. 97 °С/8 мм рт. ст., n_D^{20} 1,4424 составляет 46%. С выходом 21% δ-капролактон (т. кип. 107 °С/14 мм рт. ст.) получается в процессе восстановления γ-ацетомасляной кислоты (т. кип. 146—148 °С/7 мм рт. ст.) амальгамой натрия в растворе едкого натра [71].

5. ε-ОКСИКАПРОНОВАЯ КИСЛОТА
(6-оксигексановая кислота) $HO(CH_2)_5COOH$

Окисление циклогексанона перекисью водорода в присутствии фторборной кислоты дает с хорошим выходом ε-оксикапроновую кислоту — важное промежуточное вещество в производстве ε-капролактама [72]. К смеси циклогексанона и диоксана добавляют 22,5 н. фторборную кислоту, а затем в течение 1 ч при 60 °С вводят 30%-ную перекись водорода и выдерживают при этой температуре 5 ч. После охлаждения реакционную смесь экстрагируют эфиром, получая с 80%-ным выходом ε-оксикапроновую кислоту.

6. ε-КАПРОЛАКТОН
(оксепанон-2 или оксациклогептанон-2) $C_6H_{10}O_2$

ε-Капролактон производят окислением циклогексанона на фирме Union Carbide Corp. [59]. Циклогексанон нагревают при перемешивании до 40 °С и в течение 4 ч по каплям добавляют 22,5%-ный раствор надуксусной кислоты в этилацетате, причем во избежание повышения температуры выше 40 °С реакционную смесь время от времени охлаждают. Реакцию продолжают еще в течение 2,5 ч. По данным анализа на надуксусную кислоту за это время достигается 95%-ная конверсия циклогексанона. В результате вакуум-перегонки реакционной смеси получают с выходом 88% ε-капролактон; в кубе остается соответствующий полиэфир (9%).

Лактон синтезируют также с выходом 6,5% нагреванием полиэфира вместе с хлористым магнием в течение 30 мин в приборе для перегонки при 270 °С и остаточном давлении 1 мм рт. ст. с последующей выдержкой в течение 1 ч при 310 °С [73]. С выходом 36% лактон образуется при нагревании смеси циклического димера капролактона (т. пл. 114 °С) и хлористого магния до 250 °С при остаточном давлении сначала 50 мм рт. ст., а затем 1 мм рт. ст.

Разработан способ получения ε-капролактона с выходом 86% [74], заключающийся в том, что смесь муравьиной кислоты и 83,5% перекиси водорода выдерживают в течение 2 ч при 20 °С, после чего обрабатывают при этой же температуре циклогексаноном, экстрагируют продукт бензолом, промывают бензольный экстракт содой и упаривают.

Описана [75] стабилизация ε-капролактона триалкил(арил)фосфитами и их смесями с алкилфенолами. Например, 100 г ε-капролактона, содержащего менее 0,5% воды, обрабатывают в атмосфере азота при 25 °С 0,1 г

тридецилфосфита. По шкале ASTM D-1209-54 окраска ε-капролактона, содержащего 1190 $млн^{-1}$ такого стабилизатора, после выдержки его в течение 6 ч равна 10; при 95 °С окраска нестабилизированного образца после аналогичной обработки составляет 150.

7. γ-ИЗОКАПРОЛАКТОН
(2,2-диметилтетрагидрофуранон-5) $C_6H_{10}O_2$

Изокапроновую кислоту нагревают при 50—60 °С в щелочном перманганате калия до исчезновения окраски. Двуокись марганца отфильтровывают и промывают водой, фильтрат вместе с промывными водами упаривают до определенного объема и подкисляют разбавленной серной кислотой. В результате последующей перегонки кислоты при 208 °С получают γ-изокапролактон с выходом 35—40% [76].

По другому методу [77] этиловый эфир левулиновой кислоты обрабатывают метилмагнийиодидом в охлажденном серном эфире.

Спустя примерно 1 ч магниевый комплекс разлагают разбавленной серной кислотой и отделяют эфирный слой, который промывают гидросульфитом натрия, высушивают, после чего эфир отгоняют. Остающееся желтое масло гидролизуют спиртовым раствором поташа, добавляют воду и спирт отделяют. Смесь упаривают до определенного объема, после чего подкисляют соляной кислотой и нагревают в течение 15 мин, превращая оксикислоту в лактон. После экстракции эфиром, промывки и сушки лактон перегоняют, получая чистый продукт с т. кип. 205—207 °С.

Е. $C_7H_6O_3$

1. САЛИЦИЛОВАЯ КИСЛОТА (*о*-ОКСИБЕНЗОЙНАЯ КИСЛОТА)
(2-оксибензойная кислота) 2-HO—C_6H_4—COOH

Салициловая кислота и особенно ее метиловый эфир широко распространены в природе [78]. Эфир был выделен из листьев гаултерии и свежей березовой коры, а также из цветков *Acacia farnesiana*. На протяжении многих лет кислоту получали омылением ее метиловых эфиров, выделенных из растений.

В 1859 г. Кольбе синтезировал кислоту из фенола и углекислого газа в присутствии натрия. Позднее он усовершенствовал этот способ и получал кислоту нагреванием фенолята натрия и двуокиси углерода под давлением при 183—200 °С.

В 1874 г. этот способ стал первым методом синтеза, который использовали в промышленности. При этом вплоть до настоящего времени именно на реакции Кольбе в ее усовершенствованном варианте основан промышленный процесс производства салициловой кислоты.

При взаимодействии двуокиси углерода с фенолятом натрия при температуре не выше 200 °С образуется исключительно одна *о*-карбоновая кислота. В то время когда реакцию Кольбе вели при 183—200 °С, получали динатрийсалицилид и фенол. Шмитт модифицировал этот способ, подвергая взаимодействию сухой фенолят натрия и двуокись углерода сначала на холоду, а затем при нагревании под давлением при 120—140 °С. В таких условиях с количественным выходом идет образование мононатриевой соли оксикислоты. Позднее Зиферт пришел к выводу, что для полного завершения реакции необходимо вести ее при температуре ниже 140 °С.

В промышленности салициловую кислоту в настоящее время получают путем смешения горячего 50%-ного раствора едкого натра и фенола в автоклаве со змеевиковым обогревом. Смесь упаривают досуха при 130 °С сначала при атмосферном давлении, а потом в вакууме. При проведении этой

стадии в нагретой шаровой мельнице получают сухой, порошкообразный фенолят натрия. Содержимое автоклава охлаждают до 100 °С и вводят в него под давлением 5—6 атм избыток двуокиси углерода. После поглощения расчетного количества двуокиси углерода смесь нагревают до 140 °С и выдерживают при 140—170 °С в течение нескольких часов. Давление снижают и выделяют образующийся в реакции фенол вакуум-перегонкой. Карбоксилирование можно проводить также в реакторе с псевдоожижением в присутствии агентов, обеспечивающих образование псевдокипящего слоя, либо в среде безводного спирта.

После охлаждения добавляют воду, причем при температурах ниже 20 °С гексагидрат салицилата натрия кристаллизуется. Для получения коммерческой соли салициловой кислоты (салицилата натрия U.S.P.) ее дополнительно перекристаллизовывают из воды. Салициловую кислоту выделяют подкислением водного раствора салицилата натрия и очищают возгонкой предварительно высушенного продукта. Салициловую кислоту в США выпускают двух марок: U.S.P. и окрашенная техническая. Выход технической кислоты составляет около 88%. Выход при возгонке салициловой кислоты U.S.P. достигает 95%. Салициловую кислоту затаривают в плотно закрываемые барабаны, вмещающие 50, 100 или 150 кг продукта. Никаких особых предосторожностей при перевозке кислоты не требуется.

Салициловую кислоту получают также микробиологическим окислением нафталина [79], обработкой безводного бензоата меди воздухом при 175—210 °С (выход 75%) [80] и окислением *о*-крезола при температурах выше 230 °С в присутствии гидроокиси натрия или калия и медного катализатора [81]. В настоящее время ни один из этих методов широко не применяется.

В 1970 г. салициловую кислоту U.S.P. поставляли при размере партии 450 кг и более в барабанах в виде белых кристаллических игл или в виде белого порошка без запаха. Техническая салициловая кислота дешевле кислоты марки U.S.P. Ниже приводятся технические условия на салициловую кислоту категории U.S.P. Весовые потери при сушке над силикагелем не должны быть выше 0,5%, количество золы не должно превышать 0,05%. Допустимое содержание хлора $\leqslant 140$ млн$^{-1}$, сульфатов $\leqslant 200$ млн$^{-1}$ и тяжелых металлов $\leqslant 20$ млн$^{-1}$. Для оценки степени чистоты салициловую кислоту титруют стандартным раствором щелочи. Колориметрический анализ кислоты основан на образовании интенсивной фиолетовой окраски при обработке раствором хлорного железа. Анализу мешают свободные кислоты, особенно соляная и уксусная.

Салициловая кислота мало токсична, но вызывает хроническое отравление при действии на большие участки кожи.

2. *м*-ОКСИБЕНЗОЙНАЯ КИСЛОТА

(3-оксибензойная кислота) 3-HO—C_6H_4—COOH

В промышленности *м*-оксибензойную кислоту получают сульфированием бензойной кислоты олеумом с выделением *м*-сульфобензойной кислоты в виде мононатриевой соли и сплавлением последней со щелочью при 210—220 °С [78]. Свободную оксикислоту выделяют подкислением водного раствора ее соли соляной кислотой. Кислоту очищают перекристаллизацией из воды, получая продукт с т. пл. 201,5—202 °С и удельным весом (25 °С) 1,473.

м-Оксибензойную кислоту можно получить также щелочным плавлением *м*-крезола в присутствии окиси свинца, окиси меди, двуокиси марганца или окиси железа [82]; щелочным плавлением *м*-оксибензальдегида; сплавлением *м*-хлорбензойной кислоты с гидроокисью калия; декарбоксилированием 4-оксифталевой кислоты в присутствии соляной кислоты при

180 °C или нагреванием 2-окситерефталевой и соляной кислот в автоклаве при 220 °C [83].

При нагревании выше 200 °C *м*-оксикислота значительно устойчивее *п*- или *о*-изомеров и начинает разлагаться только при 300 °C. Кислоту фасуют в барабаны емкостью 45 кг.

3. *п*-ОКСИБЕНЗОЙНАЯ КИСЛОТА
(4-оксибензойная кислота) 4-HO—C_6H_4—COOH

Подобно салициловой кислоте, *п*-оксибензойная кислота обнаружена в листьях и цветах некоторых растений. Ее также нашли в моче лошадей. Раньше такую кислоту синтезировали взаимодействием четыреххлористого углерода с фенолом в водно-спиртовых растворах едкого кали или едкого натра (Ример и Тиман), а также нагреванием 4-бромбензойной кислоты с гидроокисью бария и водой в медном реакторе при 160 °C.

В настоящее время *п*-оксибензойную кислоту получают главным образом по реакции Кольбе — Шмитта путем пропускания двуокиси углерода над сухим фенолятом калия [78] с последующей перегруппировкой промежуточно образующегося соединения при температуре около 200 °C. Как правило, процесс проводят под давлением ⩾20 атм в интервале температур 180—250 °C. В качестве исходного вещества можно использовать также дикалиевую соль салициловой кислоты, которую сначала подвергают дегидратации в вакууме, после чего нагревают в атмосфере углекислого газа до завершения перегруппировки в *п*-изомер. С высоким выходом *п*-изомер получается и при нагревании самой салициловой кислоты в течение 1,5 ч при 240 °C. Из образующейся в ходе реакции калиевой соли свободную *п*-оксибензойную кислоту выделяют подкислением минеральной кислотой. Выход неочищенной *п*-оксибензойной кислоты при синтезе ее из дикалиевой соли салициловой кислоты превышает 95% [84].

Оксикислоту выделяют и очищают по следующей методике [85]. Продукт реакции разбавляют, а затем подкисляют до pH 5,8 добавлением концентрированной соляной кислоты. После фильтрации добавляют к фильтрату бисульфит натрия (0,8%), цинковую пыль (1,2%) и активированный уголь (2%). Смесь в течение 2 ч перемешивают, после чего фильтруют. К фильтрату вновь добавляют концентрированную соляную кислоту до pH 3,4. При охлаждении до 5—10 °C из раствора выпадают мелкие, белые кристаллы *п*-оксибензойной кислоты, которые отфильтровывают и высушивают при 55—60 °C. Таким способом получают очень чистый продукт, который можно использовать для синтеза эфиров *п*-оксибензойной кислоты. При последующей очистке оксикислоты перекристаллизацией из безводного ацетона, этилацетата или четыреххлористого углерода получают не содержащую воду *п*-оксибензойную кислоту в виде моноклинных призм с т. пл. 213—214 °C и удельным весом (20 °C) 1,497. Перекристаллизация из воды дает кислоту с т. пл. 211—212 °C, выход 70—80% [86].

п-Оксибензойную кислоту синтезируют также нагреванием щелочных солей *п*-крезола при 260—270 °C над окислами металлов. Такую оксикислоту можно получить также обработкой фенолята калия окисью углерода, карбонатом калия и формиатом калия при высоких температурах (>210 °C). В последнем случае калиевая соль *п*-оксибензойной кислоты образуется практически с количественным выходом [87]. Роль формиата калия не ясна, однако доказано, что он повышает выход оксикислоты. При замене фенолята калия на фенолят натрия выход неочищенной *п*-оксибензойной кислоты 93% [88].

Технические условия на *п*-оксибензойную кислоту, применяющуюся в синтезе поли-*п*-оксибензоила: содержание золы ⩽0,05%, количество влаги ⩽0,4%, т. пл. 214—215 °C, цвет 7 (APHA), содержание салициловой кислоты ⩽0,02%.

п-Оксибензойная кислота нетоксична, при приеме внутрь оказывает мочегонное действие. В организме животных оксикислота связывается и выводится с мочой в виде 4-оксигиппуровой кислоты и 4-карбоксифенилсульфокислоты. В отличие от эфиров *п*-оксибензойной кислоты сама кислота не обладает антисептическими свойствами. Под действием сока поджелудочной железы она превращается в фенол. Фасуют *п*-оксибензойную кислоту в барабаны емкостью 22,5 и 45 кг и в мешки по 50 кг.

Ж. $C_7H_{12}O_3$

1. 1-ОКСИЦИКЛОГЕКСАНКАРБОНОВАЯ КИСЛОТА

$$\begin{array}{l} CH_2CH_2C(OH)COOH \\ | \qquad\quad\ \ | \\ CH_2CH_2CH_2 \end{array}$$

Из циклогексанона получают циангидрин, который в свою очередь гидролизуют соляной кислотой и раствор концентрируют при низких температурах. 1-Оксициклогексанкарбоновую кислоту экстрагируют эфиром и перекристаллизовывают из бензола [89]. По данным работы [90], при взаимодействии циклогексанонциангидрина с 10%-ной соляной кислотой в течение 1 ч выход кислоты с т. пл. 106—107 °С достигает 67%. По другому способу [91] такую оксикислоту (т. кип. 90—100 °С/0,5 мм рт. ст., т. пл. 106—107 °С) получают из циклогексанкарбоновой кислоты или ее метилового эфира окислением надуксусной кислотой в этилацетате.

2. ГЕКСАГИДРОСАЛИЦИЛОВАЯ КИСЛОТА

(2-оксициклогексанкарбоновая кислота)

$$\begin{array}{l} CH_2CH(OH)CHCOOH \\ | \qquad\qquad\quad\ | \\ CH_2—CH_2—CH_2 \end{array}$$

Этиловый эфир гексагидросалициловой кислоты получают гидрированием метилсалицилата под высоким давлением в растворе этанола на никеле Ренея [92]. Эфир кипит при 110—111 °С/13 мм рт. ст. Гексагидросалициловую кислоту выделяют встряхиванием эфира в течение 5 мин при комнатной температуре с небольшим избытком 10%-ного едкого натра. Полученный раствор выдерживают 1,5 ч, упаривают в вакууме, промывают эфиром, подкисляют 10%-ным сульфатом аммония и многократно экстрагируют эфиром. После упаривания эфира получают с количественным выходом смесь *цис*- и *транс*-изомеров. Повторная перекристаллизация из сухого эфира и этилацетата дает кислоту с т. пл. 76—78 °С и кислоту с т. пл. 109—110 °С.

3. 3-ОКСИЦИКЛОГЕКСАНКАРБОНОВАЯ КИСЛОТА

$$\begin{array}{l} HOCHCH_2CHCOOH \\ \ \ | \qquad\quad\ \ | \\ CH_2CH_2CH_2 \end{array}$$

Бензойную кислоту превращают в *м*-оксибензойную кислоту с выходом 90% путем сульфирования с последующим сплавлением с гидроокисью калия [93]. Этерификацией кислоты этанолом в присутствии серной кислоты получают с выходом 89% ее этиловый эфир с т. пл. 72 °С (перекристаллизация из петролейного эфира). Этиловый эфир гидрируют в этаноле водородом на никеле Ренея под давлением 130 атм при 140 °С. Поглощение водорода прекращается через 30 ч, после окончания реакции и отделения катализатора фильтрат упаривают и остаток разгоняют, собирая этиловый эфир гексагидробензойной кислоты при 84—90 °С/16 мм рт. ст., а целевой продукт — этиловый эфир 3-оксигексагидробензойной кислоты — при 117 —

122 °С/1 мм рт. ст. Выход последнего составляет 70%. *цис*-3-Оксигексагидробензойную кислоту получают щелочным гидролизом эфира, подкислением, экстракцией эфиром и двойной перекристаллизацией из этилацетата (т. пл. 131—132 °С).

4. 4-ОКСИЦИКЛОГЕКСАНКАРБОНОВАЯ КИСЛОТА

$$\begin{array}{l} CH_2CH_2CHCOOH \\ \;\;| \qquad\quad | \\ HOCHCH_2CH_2 \end{array}$$

При восстановлении 4-кетоциклогексанкарбоновой кислоты и этилового эфира *п*-оксибензойной кислоты образуется смесь *цис*- и *транс*-изомеров 4-оксициклогексанкарбоновой кислоты. После гидрирования *п*-оксибензойной кислоты получают преимущественно *цис*-изомер.

5. *ЦИС-ТРАНС*-4-ОКСИЦИКЛОГЕКСАНКАРБОНОВАЯ КИСЛОТА

Впервые восстановление 4-кетоциклогексанкарбоновой кислоты до *цис-транс*-4-оксициклогексанкарбоновой кислоты (т. пл. 121 °С) осуществил Перкин [94]. Позднее Оуэнс и Робинс [95] получили этиловый эфир такой кислоты гидрированием этилового эфира *п*-оксибензойной кислоты на никеле Ренея в течение 20 ч при 150 °С и давлении водорода 85 атм. Выход неочищенной кислоты после омыления 80%. После перекристаллизации получают смесь изомеров с т. пл. 121 °С.

Кембел и Хант [96] восстанавливали этиловый эфир *п*-оксибензойной кислоты водородом в растворе диоксана в присутствии как катализатора палладия на карбонате стронция (2% Pd) при температуре в начале реакции 150 °С и давлении 118 атм, в конце — при 157 °С и давлении 90 атм. Неочищенный этиловый эфир получается с количественным выходом. Чистая кислота плавится при 120—121 °С. Тот же продукт (т. пл. 120—121 °С) образуется при гидрировании метилового эфира *п*-оксибензойной кислоты или 4-кетоциклогексанкарбоновой кислоты при 150 °С и давлении 130 атм в присутствии как катализатора палладия, нанесенного на карбонат стронция.

6. ЧИСТАЯ *ТРАНС*-4-ОКСИЦИКЛОГЕКСАНКАРБОНОВАЯ КИСЛОТА (т. пл. 148 °С)

Смесь *цис*- и *транс*-изомеров 4-оксициклогексанкарбоновой кислоты (т. пл. 120—121 °С) с соотношением изомеров, близким к 1:1, кипятят 4 ч в смеси уксусной кислоты, уксусного ангидрида и хлористого ацетила. Избыток реагентов отгоняют в вакууме, а оставшийся маслоподобный продукт перекристаллизовывают многократно из воды, получая ацетоксипроизводное с т. пл. 139 °С. Объединенные водные маточные растворы от синтеза ацетоксипроизводного насыщают сульфатом аммония и подвергают экстракции эфиром. После упаривания эфира остаток перегоняют при 146—152 °С/0,4 мм рт. ст. Неочищенный продукт плавится при 131 °С; после трехкратной перекристаллизации из хлороформа, а затем из этилацетата получают чистую *транс*-4-оксициклогексанкарбоновую кислоту с т. пл. 148 °С [97].

7. ЧИСТАЯ *ЦИС*-4-ОКСЦИКЛОГЕКСАНКАРБОНОВАЯ КИСЛОТА (т. пл. 152 °С)

Чистая *цис*-4-оксициклогексанкарбоновая кислота (т. пл. 152 °С) получается с выходом 53% гидрированием *п*-оксибензойной кислоты в этаноле над платиновым катализатором Адамса в течение 28 ч с последующей кристаллизацией продукта гидрирования из ацетона. В небольшом количестве выделяют также смесь изомеров с т. пл. 120 °С [98].

8. ЛАКТОН 4-ОКСИЦИКЛОГЕКСАНКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Перегонка *цис*-кислоты при атмосферном давлении дает твердый продукт с т. кип. 250—270 °С, который в отличие от кислоты растворим в эфире. При стоянии из эфирного раствора кристаллизуется лактон 4-оксициклогексанкарбоновой кислоты в форме пластин с т. пл. 108—112 °С. При омылении лактона гидроокисью калия с последующим подкислением выделяется исходная *цис*-кислота с т. пл. 152—153 °С.

3. $C_7H_{14}O_3$

1. α-ОКСИЭНАНТОВАЯ КИСЛОТА

(2-оксигептановая кислота) $CH_3(CH_2)_4CH(OH)COOH$

α-Оксиэнантовую кислоту получают гидролизом 2,2-дибромгептанола гидроокисью свинца [99] или взаимодействием соответствующей α-аминокислоты с нитратом серебра и соляной кислотой.

2. β-ОКСИЭНАНТОВАЯ КИСЛОТА

(3-оксигептановая кислота) $CH_3(CH_2)_3CH(OH)CH_2COOH$

Чистая β-оксиэнантовая кислота с т. пл. 40—41 °С образуется с низким выходом по реакции Реформатского между *н*-валеральдегидом и этилбромуксусной кислотой [53].

3. γ-ЭНАНТОЛАКТОН

(4-гепталактон, или 5-*н*-пропилтетрагидрофуранон-2)

$$н\text{-}C_3H_7\underline{CHCH_2CH_2C}{=}O \quad (\text{кольцо через } —O—)$$

Гидрирование β-фурилпропионовой кислоты при 250—265 °С на угольном катализаторе приводит к образованию γ-энантолактона с т. кип. 112—113 °С/14 мм рт. ст., n_D^{20} 1,14385 и выходом 60% [100]. Наряду с лактоном в небольшом количестве получается гексановая кислота. Такой лактон синтезируют также из *транс*-гептановой кислоты [68].

4. ε-ЭНАНТОЛАКТОН

(ε-метил-ε-капролактон, или 6-гептанолактон, или 2-метилоксациклогептанон-7) $CH_3CH(CH_2)_4C{=}O$ (кольцо через —O—)

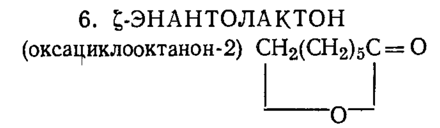
ε-Энантолактон получается окислением 2-метилциклогексанона надуксусной кислотой [59]. Выход 92%, т. кип. 94 °С/5 мм рт. ст., n_D^{20} 1,4588.

5. ζ-ОКСИЭНАНТОВАЯ КИСЛОТА

(7-оксигептановая кислота) $HO(CH_2)_6COOH$

Моноэтиловый эфир пимелиновой кислоты (гептандикарбоновой кислоты) кипятят с хлористым тионилом до прекращения выделения хлористого водорода и перегоняют образующийся хлорангидрид в вакууме. Восстановлением хлорангидрида боргидридом натрия в диоксане получают этиловый эфир 7-оксигептановой кислоты, при гидролизе которого 10%-ным едким натром с последующей экстракцией эфиром и нейтрализацией водного слоя образуется с 55%-ным выходом ζ-оксиэнантовая кислота [11]. Эту кислоту можно получить с выходом 49% гидролизом 7-хлоргептановой кислоты [101], а также из поли-3-этокси-7-оксигептаноила [102].

6. ζ-ЭНАНТОЛАКТОН



При окислении циклогептанона трифторуксусной кислотой в метиленхлориде в присутствии вторичного кислого фосфата натрия образуется с выходом 68% 7-гептанолактон, т. кип. 80—81 °С/11 мм рт. ст. [103]. Циклогептанон можно окислять также надуксусной кислотой, при этом получается с 29%-ным выходом ζ-энантолактон, т. кип. 70 °С/5 мм рт. ст., n_D^{20} (20 °С) 1,4688 [57]. Основным побочным продуктом во втором процессе является пимелиновая кислота (т. пл. 102 °С), выход ее достигает 33%.

7. ДИМЕРНЫЙ ЛАКТОН 7-ОКСИГЕПТАНОВОЙ КИСЛОТЫ

O—$(CH_2)_6$—C=O
O=C—$(CH_2)_6$—O

При прогреве полиэфира, образующегося при гомополиконденсации 7-оксигептановой кислоты в вакууме в присутствии хлористого магния как катализатора при 270—300 °С, образуются 7-гептанолактон (16%) и дилактон (65%) с т. кип. 138—140 °С/1 мм рт. ст., т. кип. 46 °С (перекристаллизация из метанола). Дилактон имеет запах мускуса [104].

И. $C_8H_8O_3$

1. МИНДАЛЬНАЯ КИСЛОТА

(2-фенил-2-оксиэтановая кислота) $C_6H_5CH(OH)COOH$

Первоначально миндальную кислоту получали нагреванием экстракта горького миндаля с соляной кислотой. В настоящее время ее производят гидролизом бензальдегидциангидрина. Она используется в медицине. Миндальная кислота категории NF, применяющаяся в синтетической органической химии, выпускается рядом фирм в барабанах.

В сборнике «Синтезы органических препаратов» [105] приводится методика синтеза миндальной кислоты с выходом 52% из бензальдегида через промежуточное бисульфитное соединение и нитрил миндальной кислоты.

Миндальную кислоту синтезируют также с высоким выходом (87%) из ацетофенона [106]. Вначале хлорированием ацетофенона получают с 90—97%-ным выходом дихлорацетофенон, который в свою очередь подвергают гидролизу основанием и после подкисления продукта гидролиза выделяют оксикислоту. В числе других способов синтеза миндальной кислоты можно назвать гидролиз α-бромфенилуксусной кислоты, реакцию между бензальдегидом, хлороформом и карбонатом калия и гидролиз этилового эфира миндальной кислоты, продукта каталитического восстановления фенилглиоксалата.

2. 2-ОКСИФЕНИЛУКСУСНАЯ КИСЛОТА

$2\text{-}HOC_6H_4CH_2COOH$

2-Оксифенилуксусную кислоту получают по следующей схеме. Вначале расплавляют метиловый эфир салицилового альдегида и обрабатывают его концентрированным раствором бисульфита натрия. Смесь энергично встряхивают до завершения образования твердого бисульфитного производного. После фильтрации и промывки последний переносят в реакционный сосуд, куда добавляют насыщенный раствор цианистого калия, при этом бисуль

фитное производное быстро переходит в раствор с образованием нитрила *о*-метоксиминдальной кислоты, который отделяется в виде масляного слоя, затвердевающего после обработки эфиром и перекристаллизации из бензола. Очищенное вещество при кипячении с восьмикратным количеством иодистоводородной кислоты (удельный вес 1,96) превращается в *о*-оксифенилуксусную кислоту с т. пл. 144—145 °С (перекристаллизация из хлороформа) [107].

3. ЛАКТОН
(кумаронон-2, 2,3-дигидробензофуранон-2)

Для получения лактона 2-оксифенилуксусной кислоты сначала эфирный раствор кислоты сушат над хлористым кальцием. После упаривания эфира и перегонки остатка при 246 °С/726 мм рт. ст. получают бесцветную вязкую жидкость, которая при охлаждении затвердевает. Температура плавления лактона 29 °С.

4. 3-ОКСИФЕНИЛУКСУСНАЯ КИСЛОТА
3-$HOC_6H_4CH_2COOH$

В результате обработки 3-метоксибензальдегида цианистым калием получают желтое масло, из которого после кипячения в иодистоводородной кислоте образуется 3-оксифенилуксусная кислота с т. пл. 129 °С [107].

5. 4-ОКСИФЕНИЛУКСУСНАЯ КИСЛОТА
4-$HOC_6H_4CH_2COOH$

Сначала реакцией *п*-крезола и метансульфохлорида в растворе пиридина получают с выходом 93% *п*-толилметансульфонат калия. Из последнего *п*-метансульфоноксибензойная кислота образуется с выходом 30% окислением перманганатом калия на холоду; с выходом 35% при окислении им же в разбавленной серной кислоте и с выходом 44% при окислении хромовым ангидридом в 88%-ной серной кислоте. Температура плавления неочищенной кислоты 214—221 °С. Из такой кислоты получают этиловый эфир, который кипятят в 10%-ной гидроокиси натрия и после нейтрализации выделяют с выходом 82% 4-оксифенилуксусную кислоту с т. пл. 147—148 °С [108].

К. $C_8H_{16}O_3$

1. α-ОКСИКАПРИЛОВАЯ КИСЛОТА
(2-оксиоктановая кислота) $CH_3(CH_2)_5CH(OH)COOH$

Взаимодействием бисульфитного производного энантового альдегида с цианистым калием получают оксикапронитрил, последующий гидролиз которого дает α-оксикаприловую кислоту [109]. Очищают такую оксикислоту перекристаллизацией из сухого бензола с последующим растворением в сухом эфире, после упаривания растворителя получают продукт с т. пл. 67 °С.

2. β-ОКСИКАПРИЛОВАЯ КИСЛОТА
(3-оксиоктановая кислота) $CH_3(CH_2)_4CH(OH)CH_2COOH$

В синтезе β-оксикаприловой кислоты этилбромацетат и *н*-гексаналь обрабатывают цинком, активированным иодом или медью. Комплекс гидролизуют основанием и полученную смесь подкисляют. Перекристаллизация оксикислоты из петролейного эфира дает чистый продукт с выходом 44% и т. пл. 38—38,5 °С [53].

3. γ-КАПРИЛОЛАКТОН

[2-(*н*-бутил)тетрагидрофуранон-5] *н*-$C_4H_9CHCH_2CH_2C{=}O$ (кольцо через —O—)

Первой стадией синтеза γ-каприлолактона является восстановление β-*н*-валерилпропионовой кислоты в растворе примерно десятикратным количеством амальгамы натрия (4%). После нейтрализации смеси и разбавления водой ее экстрагируют эфиром и продукт перегоняют. Выход лактона с т. кип. 132—133 °C/20 мм рт. ст. достигает 40% [110].

4. ε-ОКСИКАПРИЛОВАЯ КИСЛОТА

(6-оксиоктановая кислота) $CH_3CH_2CH(OH)(CH_2)_4COOH$

ε-Оксикаприловая кислота образуется в результате восстановления пропионил-*н*-валерьяновой кислоты амальгамой натрия, цинком с поташом или цинком с поташом и хлористой платиной [110]. Кислоту выделяют через семикарбазид в виде бесцветной жидкости без запаха, которая при нагревании выше 100 °C переходит в лактон.

5. ЛАКТОН

$C_8H_{14}O_2$

При перегонке ε-оксикаприловой кислоты при 148—150 °C/10 мм рт. ст. образуется с выходом 50% лактон в виде бесцветной жидкости, перегоняющейся без разложения при 114—115 °C/10 мм рт. ст. [110].

6. η-ОКСИКАПРИЛОВАЯ КИСЛОТА

(8-оксиоктановая кислота) $HO(CH_2)_7COOH$

Из пробковой кислоты сначала получают моноэтиловый эфир, а потом при взаимодействии с хлористым тионилом — хлорангидрид η-оксикаприловой кислоты. При восстановлении хлорангидрида боргидридом натрия образуется с выходом 50% η-оксикаприловая кислота [11].

7. η-КАПРИЛОЛАКТОН

(оксациклононанон-2) $CH_2(CH_2)_6C{=}O$ (кольцо через —O—)

Если при окислении циклооктанона надуксусной кислотой получается только 6% η-каприлолактона и 59% пробковой кислоты [57], то при окислении его же трифторнадуксусной кислотой в метиленхлориде в присутствии вторичного кислого фосфата натрия [103] выход лактона (т. кип. 72—73 °C/11 мм рт. ст.) достигает 72%.

Л. $C_9H_{10}O_3$

1. АТРОЛАКТИНОВАЯ КИСЛОТА

(2-окси-2-фенилпропионовая кислота) $CH_3C(OH)(C_6H_5)COOH$

Атролактиновую кислоту (т. пл. 88—90 °C, выход 50%) получают путем гидролиза циангидрина ацетофенона [111]. При перекристаллизации из кипящей воды образуется полугидрат атролактиновой кислоты в форме бесцветных кристаллов с т. пл. 88—90 °C (размягчение при 75 °C). Безвод-

ную чистую кислоту (т. пл. 94,5—95 °С) можно получить сушкой полугидрата в вакууме 1—2 мм рт. ст. при 55 °С.

Атролактиновую кислоту синтезируют также гидролизом α-галогидротроповых кислот [112], гидролизом дибромпропиофенона [113] или гидролизом продукта реакции этилфенилглиоксилата и метилмагнийиодида [114].

2. β-(*п*-ОКСИФЕНИЛ)ПРОПАНОВАЯ КИСЛОТА

(4-оксифенил-3-пропановая кислота) $HOC_6H_4CH_2CH_2COOH$

Анизиловый альдегид конденсируют с этилацетатом в присутствии натрия, получая с выходом 82% этиловый эфир *п*-метоксикоричной кислоты, который гидрируют на никеле Ренея до этил-β-(*п*-метоксифенил)пропионата. Последний обрабатывают иодистоводородной кислотой и образующуюся β-(*п*-оксифенил)пропановую кислоту (т. пл. 122 °С) перекристаллизовывают из воды. Оксикислоту получают также конденсацией анизилового альдегида с диметилмалонатом, гидрированием образующейся алкеновой группы, гидролизом и, наконец, декарбоксилированием [115].

М. $C_9H_{18}O_3$

1. ε-ИЗОПЕЛАРГОНОЛАКТОН

(ε-изопропил-ε-капролактон, или 2-изопропилоксациклогептанон-7)

$(CH_3)_2CHCH(CH_2)_4C{=}O$ (кольцо замкнуто через —O—)

ε-Изопеларгонолактон образуется с выходом 84,5% при нагревании в течение 9 ч 2-изопропилциклогексанона и надуксусной кислоты при 50 °С. Температура кипения полученного продукта 107 °С/5 мм рт.ст. n_D^{20} 1,4604 [57].

2. ω-ОКСИПЕЛАРГОНОВАЯ КИСЛОТА

(9-оксинонановая кислота) $HO(CH_2)_8COOH$

Восстановление 8-карбэтоксикаприлоилхлорида, получающегося из моноэтилового эфира азелаиновой кислоты и хлористого тионила, боргидридом натрия с последующим гидролизом приводит к образованию с выходом 71% ω-оксипеларгоновой кислоты [11]. Такую оксикислоту получают также, используя в качестве исходного вещества метиловый эфир олеиновой кислоты [116]. При озонировании олеата образуется метиловый эфир альдегидокаприловой кислоты, который восстанавливают до метилового эфира 9-оксипеларгоновой кислоты (выход 80—90%, т. кип. 137—139 °/3 мм рт. ст., n_D^{20} 1,4438). В результате гидролиза выделяют свободную кислоту, которая после перекристаллизации из этилацетата плавится при 53—54 °С.

Н. $C_{10}H_{20}O_3$

1. α-ОКСИКАПРИНОВАЯ КИСЛОТА

(2-оксидекановая кислота) $CH_3(CH_2)_7CH(OH)COOH$

Взаимодействием каприновой кислоты с бромом и треххлористым фосфором получают жидкую при комнатной температуре α-бромкарбоновую кислоту. α-Оксикаприновая кислота образуется при кипячении бромкислоты в разбавленном растворе гидроокиси калия. Очищают оксикислоту перекристаллизацией сначала из эфира, а потом из хлороформа. Дополнительное количество оксикислоты или, точнее, ее калиевой соли получают из маточных растворов. Из 418 г каприновой кислоты образуется 335 г чистой α-оксикислоты [117].

2. β-ОКСИКАПРИНОВАЯ КИСЛОТА
(3-оксидекановая кислота) $CH_3(CH_2)_6CH(OH)CH_2COOH$

β-Оксикаприновую кислоту синтезируют по реакции Реформатского, используя в качестве исходных веществ этилбромацетат и октиловый альдегид [53, 118].

3. γ-КАПРИНОЛАКТОН
[2-(*н*-гексил)тетрагидрофуранон-5] *н*-$C_6H_{13}CH(CH_2)_2CO$ (цикл через O)

Этиловый эфир энантилянтарной кислоты подвергают гидролизу, а затем декарбоксилируют до γ-оксокаприновой кислоты [119]. В результате гидрирования кетокислоты на никеле Ренея в этаноле при 135 °С и давлении 70 атм получают с выходом 83% γ-капринолактон с т. кип. 109—110 °С/2,5 мм рт. ст., n_D^{25} 1,4470. Суммарный выход лактона в расчете на сукцинат составляет 65%.

4. ζ-МЕТИЛ-ε-ПЕЛАРГОНОЛАКТОН
(2-*втор*-бутилоксациклогептанон-7)
$CH_3CH_2CH(CH_3)CH(CH_2)_4C{=}O$ (цикл через O)

ζ-Метил-ε-пеларгонолактон (т. кип. 113 °С/4 мм рт. ст., n_D^{20} 1,4625) образуется с выходом 91,6% при нагревании 2-*втор*-бутилциклогексанона с надуксусной кислотой при 50 °С в течение 13 ч [57].

5. ω-ОКСИКАПРИНОВАЯ КИСЛОТА
(10-оксидекановая кислота) $HO(CH_2)_9COOH$

Моноэтиловый эфир себациновой кислоты обрабатывают хлористым тионилом и восстанавливают образующийся хлорангидрид боргидридом натрия по способу Дейла [11]. После гидролиза получают эфир с выходом 76%. По способу, предложенному Ликеном и Адамсом [116], в качестве исходного вещества применяют метилундеценоат, озонированием которого получают альдегид, последний восстанавливают и после гидролиза выделяют ω-оксикаприновую кислоту с т. кип. 145—147 °С/3 мм рт. ст., n_D^{20} 1,4471. (См. также аналогичный способ Бентона и Кисса [120], которые из 20 г ундеценовой кислоты получили 12 г оксикислоты с т. пл. 75—76 °С.)

Для синтеза ω-оксикаприновой кислоты используются также природные вещества. Из касторового масла выделяют рицинолевую кислоту (12-окси-9-октадеценовую кислоту), содержание которой в масле доходит до 80—85%. При пиролизе рицинолевой кислоты образуются *н*-гексиловый альдегид и ундеценовая кислота [121], из которой ω-оксикислоту получают описанными выше способами. В результате щелочного расщепления рицинолевой кислоты при 200 °С образуются 10-оксидеценовая кислота и метил-*н*-гексилкетон; продуктами щелочного расщепления при 240 °С являются оксикислота, водород и метил-*н*-гексилкарбинол [121].

О. $C_{11}H_{22}O_3$

1. ω-ОКСИУНДЕКАНОВАЯ КИСЛОТА
(11-оксиундекановая кислота) $HO(CH_2)_{10}COOH$

При обработке 10-бромдекановой кислоты цианистым калием с хорошим выходом получается соответствующий нитрил, т. кип. 186—187 °С/13 мм рт. ст.; при гидролизе последнего образуется ω-оксиундекановая

кислота [122]. По другому методу проводят конденсацию диметилмалоната и 9-бромнонанола-1 в присутствии натрия и омыляют образующийся эфир. Полученную соль подкисляют, ацетилируют и разлагают при 150 °С. Из 45 г диметилмалоната получают 50 г 11-ацетоксиундекановой кислоты (т. кип. 184—185 °С/8 мм рт. ст., т. пл. 34 °С). При омылении ацетоксикислоты образуется 40 г 11-оксикислоты. По методу Ликена и Адамса [116] метиловый эфир додекановой кислоты озонированием превращают в альдегид, который восстанавливают до метилового эфира 11-оксиундекановой кислоты (т. кип. 156—157 °С/4 мм рт. ст.). Гидролизом эфира получают свободную кислоту с т. пл. 65,6—66 °С.

П. $C_{12}H_{23}O_3$

1. САБИНОВАЯ КИСЛОТА (ω-ОКСИЛАУРИНОВАЯ КИСЛОТА) (12-оксидодекановая кислота) $HO(CH_2)_{11}COOH$

Диметилмалонат конденсируют с 10-бромдекановой кислотой [122] и омыляют полученный эфир. Натриевую соль подкисляют, кислоту ацетилируют и декарбоксилируют до ω-ацетокислоты. Ацетилсабиновая кислота (т. кип. 174—176 °С/0,5 мм рт. ст., т. пл. 45 °С) образуется также при окислении эфира, Δ^{12}-тридеценилацетата. Свободную кислоту получают гидролизом ее ацетильного производного.

Метиловый эфир сабиновой кислоты образуется в результате озонирования метилового эфира тридеценовой кислоты с последующим восстановлением получающегося альдегида. Метиловый эфир (т. кип. 164—166 °С/3 мм рт. ст., т. пл. 34—36 °С) гидролизуют 10%-ным раствором едкого кали. Образующуюся калиевую соль перекристаллизовывают из абсолютного этанола, после чего водный раствор ее, не содержащий спирта, обрабатывают 1 н. соляной кислотой, выделяя свободную оксикислоту. После экстракции эфиром, упаривания и перекристаллизации из этилацетата получается чистая ω-оксилауриновая кислота, т. пл. 83—84 °С [116]. 32 г ундеканола, продукта восстановления этилундеценоата, ацетилируют и после бромирования получают 46 г 11-ацетоксиундецилбромида с n_D^{30} 1,4647 [123]. В результате кипячения такого бромида с цианистым калием в 75%-ном этаноле и последующего гидролиза спиртовым раствором едкого кали образуется сабиновая кислота в количестве 35 г с т. пл. 83—83,5 °С (перекристаллизация из бензола). Оксикислоту выделяют также из растительных восков *Chamaecyporis obtusa* [124].

Р. $C_{13}H_{26}O_3$

1. 13-ОКСИТРИДЕКАНОВАЯ КИСЛОТА $HO(CH_2)_{12}COOH$

13-Окситридекановую кислоту с т. пл. 78—79 °С (перекристаллизация из этилацетата) получают электролизом ω-ацетоксидекановой кислоты и монометилсукцината в присутствии натрия в течение 4 ч при силе тока 1,1 А с последующей вакуум-перегонкой, омылением и обработкой кислой фракции бензолом [123]. Калиевую соль моноэтилового эфира тридекандикарбоновой кислоты восстанавливают этилатом натрия, продукт подкисляют и после ацетилирования получают 13-ацетокситридекановую кислоту (т. кип. 202—203 °С/1 мм рт. ст., т. пл. 49 °С). В результате омыления образуется свободная кислота с т. пл. 79—79,5 °С [122].

Метиловый эфир эруковой кислоты озонируют и восстанавливают образующийся альдегид боргидридом натрия до метилового эфира 11-окситридеценовой кислоты (т. кип. 170—173 °С/3 мм рт. ст., т. пл. 41 °С). Омылением из него получают свободную кислоту с т. пл. 77—78 °С [116].

С. $C_{14}H_{28}O_3$

1. 14-ОКСИТЕТРАДЕКАНОВАЯ КИСЛОТА
$HO(CH_2)_{13}COOH$

13-Бромтридеканол превращают в нитрил (т. кип. 203 °С/4 мм рт. ст., т. пл. 53 °С) [122], при гидролизе которого образуется 14-окситетрадекановая кислота. Из 10 г бромида получается 7 г нитрила.

При восстановлении 1,12-дикарбометоксидодекана и последующем омылении получают 14-ацетокситетрадекановую кислоту (температура плавления 54 °С), гидролиз которой также дает 14-окситетрадекановую кислоту.

Т. $C_{15}H_{28}O_3$ (а также $C_{16}H_{30}O_3$ и $C_{17}H_{32}O)_3$

1. 7-ОКСИ-7-ЦИКЛОГЕКСИЛНОНАНОВАЯ КИСЛОТА
$C_6H_{11}CH(OH)(CH_2)_7COOH$

Синтез окси-ω-циклогексилкарбоновых кислот описан Хирсом и Адамсом [125]. Взаимодействием метил-*н*-альдегидооктаноата с циклогексилмагнийбромидом получают метил-7-циклогексилнонаноат (выход 23%, т. кип. 186—192 °С/5 мм рт. ст.). При омылении его образуется 7-окси-7-циклогексилнонановая кислота, температура плавления 78—79 °С. Аналогично получают 8-окси-8-циклогексилдекановую и 9-окси-9-циклогексилундекановую кислоты.

У. $C_{15}H_{30}O_3$

1. КОНВОЛВУЛИНОВАЯ КИСЛОТА
(11-оксипентадекановая кислота)
$CH_3(CH_2)_3CH(OH)(CH_2)_9COOH$

Метиловый эфир 11-оксипентадекановой кислоты (т. пл. 29—32 °С, т. кип. 166 °С/2 мм рт. ст.) получают конденсацией метилового эфира 10-альдегидододекановой кислоты с *н*-бутилмагнийбромидом [126]. При гидролизе эфира выделяется конволвулиновая кислота, которая после четырехкратной перекристаллизации из этилацетата плавится при 63,4—64 °С.

2. 15-ОКСИПЕНТАДЕКАНОВАЯ КИСЛОТА
$HO(CH_2)_{14}COOH$

При кипячении 10,16-дифенилгексадецен-15-ола с уксусным ангидридом и пиридином образуется соответствующий ацетат, который окисляют перманганатом калия в смеси ацетона с уксусной кислотой. Ацетон удаляют, а остаток обрабатывают водной суспензией двуокиси серы, затем выделяют продукт экстракцией эфиром, омыляют его гидроокисью калия, а спирт удаляют. Из остатка петролейным эфиром экстрагируют бензофенон, после чего оставшийся раствор подкисляют. Образующуюся 15-оксипентадекановую кислоту (35%) очищают перекристаллизацией из бензола, получая продукт с т. пл. 84—85 °С [127].

С выходом 12% такая оксикислота получается восстановлением 1,13-дикарбометокситридекана [122].

3. ЭКЗАЛЬТОЛИД

$CH_2(CH_2)_{13}C{=}O$ (цикл через —O—)

Нагреванием 15-оксикарбоновой кислоты в течение 3 ч при 200—230 °С, а затем 1,5 ч в вакууме (1 мм рт. ст.) при 240 °С получают ее гомополиэфир. Добавляют окись марганца и деструктируют полимер при 260—270 °С/0,15 мм рт. ст. [127, 128]. Отогнанный экзальтолид очищают на колонке с окисью алюминия, получая продукт с т. пл. 30,5—31 °С.

Ф. $C_{16}H_{32}O_3$

1. ЯЛАПИНОВАЯ КИСЛОТА

(11-оксигексадекановаи кислота) $CH_3(CH_2)_4CH(OH)(CH_2)_9COOH$

Озонированием метилового эфира 11,12-додеценовой кислоты получают с выходом 60% метиловый эфир 10-альдегидодекановой кислоты [126]. Обработкой такого альдегидоэфира *н*-амилмагнийбромидом синтезируют с выходом 33% оксиэфир, т. пл. 40—41 °С (перекристаллизация из петролейного эфира). В результате гидролиза эфира образуется ялапиновая кислота, т. пл. 68—69 °С (из этилацетата).

2. ЮНИПЕРИНОВАЯ КИСЛОТА

(16-оксигексадекановая кислота) $HO(CH_2)_{15}COOH$

На первой стадии синтеза юниперииовой кислоты нагревают 29 г 1,4-дихлортетрадекана и 4,5 г цианистого натрия в 2-этоксиэтаноле при 105 °С. После соответствующей обработки и экстракции хлороформом получают сырой продукт с т. кип. 198—200 °С; при кипячении его с раствором хлористого водорода в уксусной кислоте образуется в количестве 8,1 г 15-хлорпентадекановая кислота (т. пл. 62—63 °С). Выделяют также в количестве до 50% непрореагировавшие исходные вещества. При гидролизе хлоркарбоновой кислоты гидроокисью калия получают 15-оксипентадекановую кислоту с т. пл. 82—83 °С. При нагревании 15-окси-7-оксопентадекановой кислоты, четырехокиси азота и воды до 195 °С в среде гидроокиси калия и диэтиленгликоля образуется 15-оксипентадекановая кислота с т. пл. 82—83 °С [129].

При реакции моноэтилового эфира гексадекандикарбоновой кислоты с хлористым тионилом в запаянной ампуле с последующей обработкой образующегося хлорангидрида в пиридине этилмеркаптаном получают диэфир $EtO_2(CH_2)_{14}CO_2Me$ с т. кип. 192—209 °С/5 мм рт. ст. При восстановлении на никеле Ренея образуется метиловый эфир юниперииовой кислоты с т. пл. 51—54 °С [130].

Оксикислоту с т. пл. 94—95 °С получают также с выходом 78% омылением 1,16-гексадеканолида (т. кип. 124 °С/0,5 мм рт. ст.), который в свою очередь синтезируют из ω-бромпальметиновой кислоты [131]. Из алейритовой кислоты через промежуточный этиловый эфир 16-бром-9-гексадеценовой кислоты получают этиловый эфир 16-ацетокси-9-гексадеценовой кислоты. При щелочном гидролизе последнего образуется 16-окси-9-гексадеценовая кислота, из которой получают полиэфир [127], превращающийся при термическом разложении в Δ^9-изоамбреттолид с т. кип. 135—136 °С. В ИК-спектре его имеется полоса при частоте 1729 $см^{-1}$, характерной для макроциклического лактона. 16-Оксигексадекановую кислоту с т. пл. 95 °С получают также гидрированием этилового эфира 16-ацетокси-9-гексадеценовой кислоты с последующим гидролизом. При нагревании оксикислоты обра-

Таблица 4.1

ОКСИКИСЛОТЫ $C_2H_4O_3$ — $C_4H_8O_3$

Оксикислота [а]	Т. пл., °C	Т. кип. [б], °C	d_4 [в]	n_D [г]	$[\alpha]_D$ [д]	K [е]	Растворимость	Литература
Гликолевая								
α	63	Разл.	—	—	—	$1,4 \cdot 10^{-4}$ (25)	H_2O, Et_2O, EtOH	133, 134
β	79							
Молочная (2-оксипропановая)								
dl	18	122/15	1,249 (20)	1,4414 (20)	—	$3,1 \cdot 10^{-4}$ (25)	H_2O, EtOH, ч р Et_2O	133, 134
l	26	Разл.	1,2485	—	+3,82 (H_2O, 15)	—		133, 134
Гидракриловая (3-оксипропановая)	—	Разл.	—	—	—	$3,11 \cdot 10^{-3}$ (25)	Et_2O, H_2O, EtOH	133—135
α-Оксимасляная (оксибутановая)	43—44; 60—70 (возг.)	225—260 (разл.) 140/14	1,125	—	—	$7,5 \cdot 10^{-5}$	H_2O, EtOH, Et_2O	133—135
β-Оксимасляная								
dl	48—50	130/12	—	—	—	$5,1 \cdot 10^{-5}$	H_2O, EtOH, Et_2O	133—135
l	49—50 (гигр.)	—	—	—	—24,5 (H_2O, 25)	—	EtOH, H_2O, н р C_6H_6	134, 135
γ-Оксимасляная	—17	Разл.	—	—	—	$1,9 \cdot 10^{-5}$ (25)	—	134, 135

[а] *l* и *d* — оптически активные формы, *dl* — рацемат.
[б] При атмосферном давлении или давление указано через косую в миллиметрах ртутного столба.
[в] Плотность, в скобках указана температура.
[г] Показатель преломления, в скобках указана температура.
[д] Удельное вращение, в скобках указаны растворитель и температура.
[е] Константа ионизации, в скобках указана температура.

Принятые обозначения: разл. — разлагается; возг. — возгоняется; гигр. — продукт гигроскопичен; ч р — частично растворяется; н р — не растворяется.

зуется лактон, дигидроамбреттолид (циклогексадеканолид) с т. кип. 118—119 °С [136].

Общим способом синтеза макролактонов ω-оксикислот с 9—16 метиленовыми группами является циклизация ω-бромкислот в присутствии карбоната калия [132].

X. $C_{17}H_{34}O_3$ (а также ω-оксикислоты от $C_{18}H_{35}O_3$ до $C_{21}H_{42}O_3$)

Восстановлением диметилового эфира 1,17-гептадекандикарбоновой кислоты получают ацетильное производное (т. пл. 67—68 °С) с выходом 11% [122], при омылении которого образуется свободная ω-оксикислота с т. пл. 87—88 °С.

Аналогичным образом синтезируют ω-оксикислоты с C_{18}, т. пл. 96—97 °С; с C_{19}, выход 10%, т. пл. 91—92 °С; с C_{20}, выход 8%, т. пл. 97—98 °С, и с C_{21}, выход 16%, т. пл. 92—93 °С.

IV. СВОЙСТВА МОНОМЕРОВ

В табл. 4.1—4.7 представлены свойства оксикислот и лактонов.

Таблица 4.2

ОКСИКИСЛОТЫ [a] $C_5H_{10}O_3$ — $C_6H_{12}O_3$

Оксикислота	Т. пл., °С	Т. кип., °С	$[\alpha]_D$	K	Растворимость	Литература
α-Оксивалерьяновая (оксипентановая)	28—29	Возг.	—	—	H_2O, Et_2O, EtOH	134, 135
β-Оксивалерьяновая	—32	—	—10,0 (20)	—	Et_2O, EtOH, хлороформ, бензол	134
γ-Оксивалерьяновая	—	—	—9,3 (H_2O)	$2{,}02\cdot10^{-5}$ (25)	—	134
δ-Оксивалерьяновая	Масло	—	+10,5 (24)	—	—	134
α-Оксиизовалерьяновая						
dl	86	200 (разл.)	—	—	H_2O, EtOH, Et_2O	134
β-Оксиизовалерьяновая	Сироп	—	—	—	H_2O, EtOH, Et_2O	134
Оксипивалиновая	125	86/16	—	$1{,}39\cdot10^{-5}$ (25)	Et_2O	16, 134
α-Оксикапроновая (оксигексановая)						
dl	60—62	270	—	—	—	134, 135
l	100 (возг.) 60	—	—4,68 (EtOH)	—	H_2O, EtOH, хлороформ Et_2O	134
β-Оксикапроновая	13	—	—	—	H_2O	53

[a] См. примечания к табл. 4.1.

Таблица 4.3

ОКСИКИСЛОТЫ[a] $C_7H_6O_3 - C_8H_8O_3$

Оксикислота	Т. пл., °C	Т. кип., °C	d_4	$[\alpha]_D$	K	Растворимость	Литература
Салициловая (*о*-оксибензойная)	159	211/20	1,443 (20)	—	$1,02 \cdot 10^{-3}$	EtOH, Et_2O, H_2O (ч р)	133, 136, 137
м-Оксибензойная	201	—	1,473	—	$8,7 \cdot 10^{-5}$	H_2O, EtOH (при нагревании)	133, 136, 137
п-Оксибензойная	213 76 (возг.)	—	1,468	—	$2,86 \cdot 10^{-5}$	EtOH, H_2O (ч р) Et_2O	133, 136, 137
1-Оксициклогексанкарбоновая	108—109	90—100/0,5	—	—	—	—	16
Миндальная							
dl	118—119	Разл.	1,300 (20)	—	$4,17 \cdot 10^{-4}$ (25)	Et_2O, EtOH	134, 135
d	133	—	1,341 (25)	—159,73 (EtOH, 20) —187,44 (HOAc)	$4,3 \cdot 10^{-4}$ (25)	H_2O, Et_2O, EtOH	134, 135
2-Оксифенилуксусная	145—147	240,3 (лактон)	—	—	—	EtOH, H_2O (ч р), Et_2O	134
3-Оксифенилуксусная	129	190/11	—	—	—	H_2O, EtOH, Et_2O	134, 135
4-Оксифенилуксусная	148—150	Возг.	—	—	—	EtOH, Et_2O, H_2O	134, 135

[a] См. примечания к табл. 4.1.

Таблица 4.4

ОКСИКИСЛОТЫ [a] $C_8H_{16}O_3$ — $C_{15}H_{30}O_3$

Оксикислота	Т. пл., °C	Т. кип., °C	d_4	$[\alpha]_D$	K	Растворимость	Литература
α-Оксикаприловая (оксиоктановая)	69,5	—	—	—	$1,55 \cdot 10^{-4}$	Et_2O, EtOH, H_2O (ч р)	134
ε-Оксикаприловая	58	Разл.	—	—	—	Бензол, EtOH, H_2O, петролейный эфир (ч р)	134
Атролактиновая							
dl	94	—	—	—	—	H_2O (ч р)	134
d	116—117	—	—	+37,7 (EtOH, 16,5)	—	H_2O (ч р)	134
ω-Оксипеларгоновая (оксинонановая)	53—54	137—9/3	1,4438 (20)	—	—	EtOAc (при нагревании)	116, 134
ω-Оксикаприновая (оксидекановая)	75	145—7/3	1,4471 (20)	—	—	Et_2O, петролейный эфир (ч р)	116, 134
ω-Оксиундекановая	76					Et_2O, EtOH	134
Сабиновая	78—79					EtOH	134
Конволвулиновая	63,5—64					EtOH	134
ω-Оксипентадекановая	82—84					EtOH, EtOAc, ацетон, бензол	134
Ялапиновая	68—69	—	—	+0,79 (хлороформ)	—	EtOH, хлороформ, Et_2O	134
Юнипериновая	95	—	—	—	—	EtOH, Et_2O (при нагревании)	134

[a] См. примечания к табл. 4.1.

Таблица 4.5

ЛАКТОНЫ [a] $C_4H_4O_2 - C_6H_{10}O_2$

Лактон	Т. пл., °С	Т. кип., °С	d_4	n_D	$[\alpha]_D$	Растворимость	Литература
Гликолид	84					H_2O и хлороформ при нагревании Et_2O (ч р), EtOH (ч р)	134
Лактид							
d	95	150/25			—298 (бензол) (18)	Et_2O, бензол, хлороформ, EtOH (ч р)	134
dl	124,5	142/8	0,862 (10)	—	—	Et_2O (ч р), EtOH	134, 136
β-Пропиолактон	—33	155 (разл.) 51/10	1,1460 (20)	1,413 (20)	—	H_2O с разл., Et_2O, EtOH с разл., хлороформ	135
γ-Бутиролактон	—42	203—204; 89/12	1,1441 (0)	1,4343 (23)	—	Et_2O, EtOH, H_2O	134, 135
γ-Валеролактон	—31	206; 83/13;	1,0465 (25)	1,4305 (25)		H_2O, Et_2O	135
d		86—90/14			+13,5 (20)		
δ-Валеролактон	—12,5	219—222	1,0794 (20)	1,4503 (25)	—	H_2O (ч р), EtOH, Et_2O	135
γ-Изовалеролактон	—	54—55/10	—	1,4126 (20)	—	Ацетон	47
β-Капролактон	—18	215—216, 107—109/17	—	1,4455 (20)	—	H_2O	134, 135
δ-Капролактон	17—19	230—231 107/14	1,0443 (20)	1,4451 (20)	—	H_2O, EtOH, Et_2O	34, 71
ε-Капролактон	—	98—99/2	1,0693 (20)	1,4611 (20)	—	Et_2O	134
γ-Изокапролактон	7	207	—	—	—	Et_2O	16, 77

[a] См. примечания к табл. 4.1.

Таблица 4.6

ЛАКТОНЫ [a] $C_7H_{12}O_2$ — $C_{16}H_{30}O_3$

Лактон	Т. пл., °C	Т. ккп., °C	n_D	Растворимость	Литература
γ-Энантолактон	—	235, 112—113/14	1,4385 (20) [d_4 (20), 0,9768]		100
ε-Энантолактон	—	94/5	1,4588 (20)	—	59
ζ-Энантолактон	—	70/5	1,4688 (20)	—	59
γ-Каприлолактон	142	132—133/20	—	EtOH	[134, 135
ε-Изопеларгонолактон	—	107/5	1,4604 (20)	—	59
γ-Капринолактон	—	281, 109—110/2,5	1,4470 (20)	H_2O (ч р)	119, 134
ζ-Метил-ε-пеларгонолактон	—	113/4	1,4625	—	59
Экзальтолид	31—32	176/15	1,4633 (41) [d_4 (20), 0,9383]	—	134

[a] См. примечания к табл. 4.1.

Таблица 4.7

ВЫСШИЕ ЛАКТОНЫ $C_{10}H_{18}O_2$ — $C_{17}H_{32}O_2$ [132]

O—$(CH_2)_n$—CO (цикл)

n	9	10	11	12	13	14	15	16
Т. пл., °C	64	2,4	2	27,5	33	37	36	42—43
Т. кип., °C	114/14	103/5	111/3	122/3,8	135/3,5	137/2	128,1	155/2,8

V. ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ, ПОЛИМЕРЫ И ОБЛАСТИ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ

А. Поликонденсация алифатических оксикарбоновых кислот

Впервые полимерные продукты на основе молочной кислоты были синтезированы в 1833 г. Гей-Люссаком [139]. Было также найдено, что полимеры образуются из гликолевой кислоты. Полимеры на основе природной рицинолевой кислоты впервые были получены в 1897 г. Мейером. При комнатной температуре рицинолевая кислота превращается в смесь полиэфиров, из которых исходная кислота вновь выделяется при омылении.

Впервые полиэфиры на основе алифатических кислот были подробно исследованы Карозерсом с сотр. [33]. Из таких α-оксикислот, как молочная кислота, образуются и димерный шестичленный циклический эфир (лактид), и линейный полимер [140].

Димеры α-оксикислот легко превращаются в линейные полиэфиры

$$2HO-CH(R)-COOH \xrightarrow{-2H_2O} \underset{\text{(циклический димер: } RHC-C(=O)-O-CHR-C(=O)-O)}{} \underset{\longleftarrow}{\xrightarrow{H_2O}} -\left[-CH(R)-C(=O)-O-\right]_n-$$

Полимеризация лактида ускоряется небольшими добавками воды [141]. Так, вода гидролизует лактид молочной кислоты до лактилмолочной кислоты, которая в свою очередь реагирует с другими молекулами лактида:

$$\text{лактид } (CH_3HC-C(=O)-O-CHCH_3-C(=O)-O) \underset{\longleftarrow}{\xrightarrow{H_2O}} CH_3CH_2C(=O)-O-CH(CH_3)-C(=O)-OH \underset{\longleftarrow}{\xrightarrow{\text{лактид}}} \text{Полимер}$$

В случае β-оксикислот образуются не лактоны, а ненасыщенные кислоты, иными словами, идет не межмолекулярная, а внутримолекулярная дегидратация. Например, при нагревании гидракриловой (β-оксипропионовой) кислоты образуется акриловая кислота [192]

$$HOCH_2CH_2COOH \xrightarrow{-H_2O} CH_2{=}CHCOOH.$$

Однако если атомы водорода в β-положении к гидроксильной группе отсутствуют, как, например, у оксипивалиновой кислоты $HOCH_2C(CH_3)_2COOH$, то продуктами дегидратации являются полиэфиры.

Недавно были получены [143] полиэфиры β-оксикислот при ферментативном действии микроорганизмов. В частности, подробно изучен синтез полимера на основе β-оксимасляной кислоты.

Из γ-оксикислот преимущественно образуются циклические пятичленные очень устойчивые γ-лактоны

$$HOCH_2CH_2CH_2COOH \xrightarrow{-H_2O} \underset{\text{(цикл: } O-H_2C-H_2C-CH_2-CO)}{}$$

Из δ-оксикислот могут получаться шестичленные циклические эфиры, однако равновесное превращение лактона в гетероцепной полиэфир идет достаточно легко. Такие циклические эфиры обычно самопроизвольно полимеризуются даже при хранении их при комнатной температуре. Вместе с тем полиэфиры этого типа можно легко превратить в мономерные лактоны, отгоняя более летучий циклический лактон из реакционной смеси, так же как в случае α-оксикислот. Некоторые семичленные циклические эфиры, полученные из ε-оксикислот, по свойствам похожи на шестичленные циклические гомологи.

Из-за стерических затруднений, связанных с отталкиванием атомов водорода внутри кольца, лактоны с 8—15 атомами в цикле образуются довольно трудно [144]. При дальнейшем увеличении размера цикла выше 15 атомов пространственные эффекты перестают уже играть сколько-нибудь заметную роль и циклизация вновь облегчается. Обычно при поликонденсации бифункциональных мономеров с числом атомов в молекуле более или равном 15 образуется только полимер (если только полимеризация не проводится в очень разбавленных растворах). Это обусловлено малой статистической вероятностью столкновения концов длинных цепей атомов, связанных валентными связями, вокруг которых возможно свободное вращение. По Флори вероятность того, что два конца длинной цепи займут близкое друг к другу положение, обратно пропорциональна числу атомов в цепи в степени $^3/_2$.

Циклы большого размера синтезируют в особых условиях. Для облегчения вероятности внутримолекулярной конденсации конденсацию проводят в сильно разбавленных растворах, циклические соединения получают также нагреванием полимера в вакууме в присутствии катализаторов с отгонкой образующегося циклического соединения. Исследована [132, 145] дегидратация ω-оксикислот в бензоле в присутствии бензолсульфокислоты или метилэтилкетоне в присутствии карбоната калия, причем были выделены и идентифицированы кольца с 11—20 членами.

Обобщая сказанное, подчеркнем еще раз, что полиэфиры можно получить поликонденсацией большинства оксикислот. Однако для синтеза полимеров на основе гликолевой или молочной кислот метод высокотемпературной поликонденсации оказывается мало пригодным, приводя к образованию циклических димеров. Поликонденсация идет наиболее легко в присутствии бензола и других веществ, способных к образованию азеотропных смесей с водой. При нагревании β-оксикислот получаются ненасыщенные кислоты. Устойчивые лактоны являются основными продуктами гомоконденсации γ-оксикислот, в значительных количествах лактоны образуются при использовании в реакции δ-оксипентановой и ε-оксикапроновой кислот. Полиэфиры таких оксикислот лучше всего получать полимеризацией их лактонов с раскрытием цикла (см. ниже). И наконец, при использовании для синтеза полиэфиров исходных оксикислот с числом атомов $\geqslant 9$ поликонденсация идет без всяких осложнений. Циклические эфиры с числом атомов в кольце больше 15 можно получить только в специальных условиях.

Б. Полимеризация лактонов

На большую склонность некоторых циклических эфиров (например, δ-валеролактона) к полимеризации с раскрытием цикла обратили внимание уже много лет назад [33]. Реакция идет при осторожном нагревании лактона и даже при стоянии его при комнатной температуре. Вместе с тем большинство лактонов полимеризуется только в присутствии катализаторов и инициаторов [146]. Так, до недавнего времени γ-бутиролактон относили к разряду неполимеризующихся соединений. Коурт и Глет [147] сумели заполимеризовать γ-бутиролактон нагреванием при 160 °С и давлении 20 000 атм.

Степень полимеризации полимера, правда, не превышала 14—40, но полимер при 80 °С еще не деполимеризовался. Тенденцию полиоксипентаноила к деполимеризации можно подавить блокированием концевых групп ацетильными остатками [148]. Такие полимеры, как поли-β-оксипропаноил, которые из-за образования олефинов нельзя синтезировать из оксикислот, легко получить через β-лактон. β-Лактоны синтезируют специальными методами; например, β-пропиолактон образуется при взаимодействии кетена с формальдегидом [36].

Считают, что полимеризация лактонов протекает через разрыв в мономере связи ацил — кислород, исключение составляет катионная полимеризация некоторых β-пропиолактонов. Механизмы процессов полимеризации можно представить следующими схемами:

катионная полимеризация

$$X^+ + \underset{\underset{O}{\overset{\|}{C}}}{O\text{——}R} \longrightarrow X\text{—}\overset{+}{\underset{\underset{O}{\overset{\|}{C}}}{O\text{——}R}} \longrightarrow XOR\overset{+}{CO} \xrightarrow{\text{мономер}} XORCOORC\overset{+}{O} \xrightarrow{\text{и т.д.}}$$

анионная полимеризация

$$Y^- + \underset{\underset{O}{\overset{\|}{C}}}{O\text{——}R} \longrightarrow \underset{\underset{O^-}{|}}{O\text{——}R \quad C\text{—}Y} \longrightarrow YCORO^- \xrightarrow{\text{мономер}} YCOROOCRO^- \xrightarrow{\text{и т.д.}}$$

Из β-пропиолактона полиэфир можно также получить термической полимеризацией и полимеризацией, инициированной свободными радикалами [149]. Не всегда удается найти теоретические объяснения различиям в реакционной способности лактонов в реакции полимеризации. Так, можно было бы ожидать, что сильно напряженный четырехчленный β-пропиолактон должен полимеризоваться очень легко. В действительности же он является одним из наименее реакциониоспособных лактонов. Вместе с тем, по расчетам японских авторов [150], γ-бутиролактон должен быть более реакционноспособным, чем это имеет место на самом деле.

Полимеризация лактонов обладает рядом преимуществ перед другими способами образования полиэфиров. Поскольку полимеризация идет при относительно низких температурах, то удается избежать различных побочных реакций, обычно сопутствующих поликонденсации оксикислот и, в частности, циклизации и дегидратации до олефинов. При использовании метода полимеризации лактонов становится возможным получение полиэфиров из мономеров, содержащих такие функциональные группы, как винильные и эпоксидные, которые не реагируют в условиях обычной поликонденсации. Кроме того, при полимеризации лактонов отпадают проблемы удаления низкомолекулярных продуктов реакции, воды, гликолей и спиртов, которые осложняют получение полимеров обычными поликонденсационными способами.

Другим преимуществом является возможность регулирования природы концевых групп. Так, например, для производства полиэфиргликолей с концевыми гидроксильными группами (продукт марки «Niax Polyols» фирмы Union Carbide) используют полимеризацию ε-капролактона в присутствии гликоля. Лактоны сополимеризуются и с другими мономерами, например винильными мономерами [151], этиленкарбонатом, оксиранами [152], лактонами, аминокислотами и солями найлонового типа [153]. Значительный интерес представляет сополимеризация β-пропиолактона с γ-бутиролактоном, катализируемая комплексом триэтилалюминия с водой. Высокомоле-

кулярные твердые сополимеры образуются при сополимеризации β-пропиолактона и γ-валеролактона с окисью пропилена и эпихлоргидрином [154].

Таким образом, полимеризацией лактонов можно синтезировать полиэфиры, которые невозможно получить поликонденсацией оксикислот. Даже полигликолевая кислота [155] и полимолочная кислота лучше всего образуются из их лактонов. Лактид используют также в синтезе оптически активной полимолочной кислоты [156]. Не очень высокая доступность мономеров сдерживает широкое применение полимеризации лактонов для синтеза полиэфиров.

В. Поликонденсация ароматических оксикислот

Осуществить гомополиконденсацию мономеров типа оксибензойной кислоты достаточно трудно, так как фенольный гидроксил весьма неохотно конденсируется с карбоксильной группой. При нагревании оксикислот при повышенных температурах наряду с образованием полимера идет побочная реакция декарбоксилирования, скорость которой резко увеличивается при повышении температуры выше 150 °С.

Поликонденсацию таких мономеров смогли осуществить, изменив реакционную способность функциональных групп. Известно, например, что полиэфиры всех трех изомерных оксибензойных кислот получают реакцией эфирного обмена их ацетоксипроизводных с выделением уксусной кислоты

$$AcO-C_6H_4-COOH \longrightarrow Ac{-}[O-C_6H_4-CO]_n{-}OH + HOAc$$

Можно также, синтезировав хлорангидрид оксибензойной кислоты, подвергнуть его гомополиконденсации с отщеплением хлористого водорода [157]

$$HO-C_6H_4-COOH \xrightarrow{SOCl_2} HO-C_6H_4-COCl \xrightarrow{-HCl} [-O-C_6H_4-CO-]_n$$

Однако таким способом не удалось получить высокомолекулярных полиэфиров.

Однозначный путь получения полимера заключается в защите карбоксильной группы мономера превращением ее в реакционноспособный эфир с последующей гомополиконденсацией по принципу эфирного обмена до образования высокомолекулярного полимера. Этот способ был с успехом использован в синтезе высокомолекулярного поли-*п*-оксибензоила, выпускающегося в настоящее время под торговой маркой «Эконол».

Первые работы по полимерам на основе салициловой кислоты выполнены Аншютцем [158], который при нагревании ацетилсалициловой кислоты при 200 °С в вакууме получил циклические ди- и трисалицилиды. Позднее [159] путем нагревания дисалицилидов в вакууме были синтезированы тетра- и гексасалицилиды. Линейные полимеры получали поликонденсацией в расплаве ди- или трисалицилида при 230 °С в атмосфере азота в присутствии как катализатора стеарата свинца. При нагревании выше 250 °С

полимер легко деструктируется. Полимер на основе дисалицилида имел $\eta_{лог}$ 0,2 дл/г (в *м*-крезоле) и температуру размягчения 150 °С, тогда как $\eta_{лог}$ полимера на основе трисалицилида равнялась 0,39 дл/г (в *м*-крезоле), а размягчался такой полимер при 190 °С. Из таких полимеров можно формовать пленки и волокна.

Димеры и октамеры *м*-оксибензойной кислоты описаны Шиффом еще в 1882 г., однако только в 1952 г. были синтезированы высокомолекулярные полиэфиры этой оксикислоты. Джилки и Колдуэлл [160] получили такой полиэфир поликонденсацией *м*-ацетоксибензойной кислоты в расплаве ($\eta_{лог}$ поли-*м*-оксибензоила 0,5 дл/г; т. пл. 176 °С). Поликонденсация заканчивается в твердой фазе в вакууме. Полученный полиэфир имел молекулярный вес вплоть до 25 000. Из-за разной реакционной способности *м*- и *п*-оксибензойной кислот на основе таких изомеров не удалось синтезировать высокомолекулярные сополиэфиры. Блок-сополимеры, содержащие до 50% *п*-изомера, плавятся при 205 °С. При содержании *п*-изомера в сополимере до 60% кристалличность полимера сильно возрастает, а растворимость ухудшается. Как было показано при исследовании прессованных пленок такого сополимера, температура перехода (стеклования) его равна 143 °С, а температура течения превышает 295 °С.

Наибольший практический интерес представляют полимеры на основе *п*-оксибензойной кислоты. При взаимодействии этиленкарбоната с метиловым эфиром *п*-оксибензойной кислоты образуется поли-*п*-оксиэтоксибензоил. Любопытным случаем является также полиэтерификация *п*-оксибензойной кислоты или ее алкилового эфира с этиленгликолем в присутствии ацетата кобальта [161].

В промышленности волокно грилен получают из сополиэфира на основе *п*-оксибензойной кислоты, гликоля и диметилтерефталата [162]. Попытки прямой гомополиконденсации *п*-оксибензойной кислоты не были удачны из-за интенсивного разложения мономера при 200—220 °С на фенол и двуокись углерода [163]. Интересно, что если мономер прогреть при 300—350 °С, а затем остаток нагревать в присутствии двуокиси углерода, то образуется фениловый эфир *п*-феноксибензойной кислоты. Фишером [164] в 1910 г. был синтезирован тетрамер *п*-оксибензойной кислоты. Олигомеры получали путем гомополиконденсации хлорангидрида оксикислоты [157]. Низкомолекулярные полимеры были синтезированы из оксикислоты в присутствии трифенилфосфита [165] и трифторуксусного ангидрида [166]. Колдуэлл и Джилки [160] поликонденсацией *п*-ацетоксибензойной кислоты в расплаве получили неперерабатывающийся продукт с температурой разложения 350 °С.

Термостойкие, перерабатывающиеся поли-*п*-оксибензоильные полимеры можно получить исходя из *п*-оксибензойной кислоты с защищенными карбоксильными группами. Этот полимер (эконол) отличается высокой степенью кристалличности, причем кристаллическое состояние сохраняется до 340—360 °С. Вместе с тем полимер не плавится до 550 °С, при этой температуре он быстро разлагается. По данным изотермического термогравиметрического анализа на воздухе, потеря веса порошка полимера при 400°С составляет менее 1% в час.

Переработка гомополиэфира эконол представляет особый интерес, так как она проводится ниже температуры плавления полимера. Одним из способов формования является спекание под давлением более 350 кгс/см² при температурах порядка 420 °С. Для изготовления формованных изделий из эконола применяется метод высокоскоростной ковки. Заготовку нагревают до 155—260 °С, а затем подвергают ковке. За счет выделяющейся при ковке энергии материал размягчается и монолитизируется. Покрытия из эконола удобно наносить с помощью плазменной горелки. Таким способом создают покрытия толщиной от 15 мкм до 5 мм.

По свойствам пластики из эконола не уступают другим высокотеплостойким полимерам, а по ряду показателей и превосходят их. Модуль упругости у эконола выше, чем у всех известных пластиков. Обладая превосходной термостойкостью, гомополиэфир эконол среди пластмасс имеет самую высокую теплопроводность, что, по-видимому, обусловлено его высокой кристалличностью. По комплексу электроизоляционных свойств эконол также находится на уровне других промышленных пластмасс. Он имеет очень низкий коэффициент трения, который лишь примерно в два раза выше, чем у тефлона.

Г. Применение полиэфиров

Как уже говорилось, полимеры на основе алифатических оксикислот из-за сравнительно низкой теплостойкости, склонности к циклизации и чувствительности к влаге почти не имеют практического применения. Известны работы, направленные на повышение термической и гидролитической устойчивости алифатических сложных полиэфиров [138]. В последнее время алифатические гомо- и сополиэфиры и их композиции с другими материалами начали использовать как пропиточные составы, пластификаторы и отвердители эпоксидных смол [167]. Некоторые алифатические полиэфиры, например полиоксигексаноил, в настоящее время применяется в производстве полиуретанов [168], хотя значительно чаще в промышленности с этой целью используют сложные полиэфиры, полученные поликонденсацией соединений типа АА и ББ. Полиоксигексаноилы с концевыми гидроксильными группами, синтезированные полимеризацией ε-капролактона, выпускаются фирмой Union Carbide. Полиуретаны на их основе характеризуются низкой температурой хрупкости и прекрасной гидролитической устойчивостью. Ряд интересных по свойствам волокон, пленок и термопластов получен из высокоплавких алифатических полиэфиров, например полиокси-2,2-диметилпропионила [169], однако пока ни один из них не производится в промышленных масштабах. Недавно фирма Union Carbide выпустила новые термопласты на основе поликапролактона марок «PCL-300» и «PCL-700» молекулярного веса 15 000 и 40 000 соответственно. Полимеры капролактона используют преимущественно в композициях с другими полимерами. В результате добавки их улучшается окрашиваемость полиолефинов, повышается ударная прочность ряда полимеров; снижается хрупкость, улучшается прозрачность и другие характеристики полиэтилена; улучшается внешний вид экструзионных термопластов; прессованные изделия из термореактивных полимеров становятся более гладкими.

Среди полиэфиров ароматических оксикислот в промышленном масштабе выпускаются лишь волокнообразующий полиоксиэтоксибензоил [170] и гомополиэфир *п*-оксибензойной кислоты. В Японии разработано полиэфирное волокно, напоминающее по свойствам шелк.

Благодаря уникальным свойствам эконола и возможности его переработки этот ароматический полиэфир находит применение в различных отраслях техники [171]. Учитывая высокую устойчивость к крипу и необычайно высокий модуль упругости, перспективно использование такого полиэфира в самосмазывающихся подшипниках. Для повышения смазывающих свойств в эконол вводят такие наполнители, как фторопласт, графит и дисульфид молибдена. Поскольку эконол отличается высокой теплопроводностью, его целесообразно применять там, где опасны местные перегревы.

Эконол может найти также применение в деталях, для нормальной работы которых важны такие параметры, как сопротивление износу, стабильность размеров и коррозионная стойкость. К ним относятся, в част-

ности, обтюраторы, роторы или лопасти промышленных насосов. Так как такой сложный полиэфир отличается при наличии высокой термостойкости высокой электрической прочностью, низким фактором диэлектрических потерь, перспективно его использование в качестве электроизоляционного материала, предназначенного для эксплуатации при высоких температурах. Уже сейчас из него можно формовать приборные доски электрических контуров, детали изоляции и инкапсулированные диоды, транзисторы и интегральные схемы. Представляет интерес использование такого полиэфира для изготовления рукояток, свободно скользящих покрытий, поршневых колец автомобильных двигателей и износостойких уплотнений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Dane E., Schmitt J.*, Ann. Chem., **537**, 246 (1939).
2. *Wurtz A.*, Compt. Rend., **76**, 1167 (1873).
3. *Friedlander P., Low-Beer O.*, Chem. Zentr., **II**, 471 (1906); герм. пат. 170230.
4. *Riemer K., Tiemann F.*, Ber., **9**, 1285 (1876); *Hasse G.*, ibid., **10**, 2186 (1877); герм. пат. 258887.
5. *Schmitt J., Burkard K.*, Ber., **20**, 2702 (1887).
6. *Рид Р. Р.*, «Синтезы органических препаратов», сб. 1, ИЛ, М., 1949, стр. 323.
7. *Wislicenus J.*, Justus Liebigs Ann. Chem., **128**, 4 (1863); **167**, 346 (1873).
8. *Перекалин В. В., Петраярева А. К., Зобачева М. М., Металкина Е. Л.*, ДАН СССР, **166**, 1129 (1966).
9. *Wolff L.*, Justus Liebigs Ann. Chem., **208**, 104, 106 (1881).
10. *Church A. H.*, J. Chem. Soc., **16**, 302 (1863).
11. *Dale J.*, J. Chem. Soc., **1965**, 77.
12. *Thomson G. C.*, Justus Liebigs Ann. Chem., **200**, 76 (1880).
13. *Thorpe J. F., Whitely M. A.*, Thorpe's Dictionary of Applied Chemistry, 4th ed., Vol. VI, Longmans, Green and Co., London — New York, 1946, pp. 400—401.
14. *Шрайнер Р. Л.*, «Органические реакции», т. 1, ИЛ, М., 1948, стр. 9.
15. *Каррер П.*, Курс органической химии, Госхимиздат, Л., 1960.
16. In «Richter's Organic Chemistry», 3rd ed., R. Anschutz F. Reindel, Eds, Elsevier, London — New York, 1944, Chapter 7.
17. *Erlenmeyer E.*, Justus Liebigs Ann. Chem., **191**, 273 (1878).
18. *Wolkow A.*, Z. Chem., **6**, 326 (1870).
19. *Шорыгин П. П., Крешков А. П.*, ЖОХ, **3**, 825 (1933); **4**, 988 (1934).
20. *Guthzeit M.*, Justus Liebigs Ann. Chem., **209**, 2346 (1881).
21. *Marburg R.*, Justus Liebigs Ann. Chem., **294**, 129 (1897).
22. *Larson A. T.*, пат. США 2153064 (1939); C.A., **33**, 5006 (1939).
23. *Loder D. J.*, пат. США 2152852 (1939); франц. пат. 831474 (1938); C.A., **33**, 2539 (1939).
24. *Sporzynski A., Kocaz W., Briscoe H. V. A.*, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, **68**, 617 (1949); *Bischoff C. A., Walden P.*, Justus Liebigs Ann. Chem., **279**, **45** (1894).
25. *v. Heintz W.*, Pogg. Ann. Chem. Phys., **109**, 489 (1860).
26. *Chujo S., Suzuki S.*, японск. пат. 3546 ('66) (1963).
27. *Filachione E. M.*, in «Encyclopedia of Chemical Technology», 2nd ed., Vol. 12, A. Standen, Ex. Ed., Interscience, New York, 1967, pp. 170—187.
28. *Sabin D. B.*, Chemistry, **40** (3), 10—12 (1967).
29. *Geoffrey J., Thorne M.*, Chem. Process (London), **15** (1), 8 (1969).
30. *Biochard J., Brossard B., Gay M., Janin R.*, франц. пат. 1465640 (1967).
31. *Platz R. et al.* пат. ФРГ 1259868 (1968).
32. *Friedemann T. E., Graeser J. B.*, J. Biol. Chem., **100**, 291 (1933).
33. *Mark H. F., Whitby G. W.*, Eds, Collected Papers of Wallace Hume Carothers, Interscience, New York, 1940.
34. *Byk H.*, герм. пат. 267826 (1912); франц. пат. 456824 (1913).
35. *Moser H.*, пат. ФРГ 1083275 (1960).
36. *Kung F. E.*, пат. США 2356459 (1944); C.A., **39**, 88 (1945).
37. *Steadman T. R.*, пат. США 2424589 (1947); *Steadman T. R., Breyfogle P. L.*, пат. США 2424590 (1947).
38. *Machell G.*, Ind. Chem., **36**, 13 (1960).
39. Англ. пат. 909341 (1962).
40. *Dickens F., Jones H. E. H.*, Brit. J. Cancer, **15**, 85 (1961).
41. *Van Duren B. L.*, Mycotoxins, Foodstuff, Proc. Symp. MIT, **1964**, 275; C.A., **64**, 4064 (1966).
42. *Markownikoff W.*, Justus Liebigs Ann. Chem., **153**, 244 (1870).
43. *Gilman H., Abbott R. K., Jr.*, J. Org. Chem., **8**, 224 (1943).

44. *Terada H.*, Nippon Kagaku Zasshi, 83, 1057 (1959).
45. *Wislicenus J.*, Justus Liebigs Ann. Chem., **149**, 205 (1869).
46. *Tuerck K. W.*, *Lichtenstein H. J.*, пат. США 2411700 (1946).
47. *Зауге Г. Э.*, «Органические реакции», т. 8, ИЛ, М., 1956, стр. 416.
48. *Sixt J.*, пат. США 2763669 (1956).
49. *McShane H. F.*, *Gilbert W. W.*, пат. США 2772291 (1956).
50. *Marvel C. S.*, *Birkhimer E. R.*, J. Am. Chem. Soc., **51**, 260 (1929).
51. *Fittig R.*, *Dannenberg W.*, Ann. Chem., **331**, 132 (1904).
52. *Menozzi A.*, Gazz. Chim. Ital., **14**, 17 (1884).
53. *Adickes F. A.*, *Andresen G.*, Ann. Chem., 555, **41** (1944); see also [14].
54. *Dunlop A. P.*, *Maden J. W.*, пат. США 2786852 (1957).
55. *Schuette H. A.*, *Thomas R. W.*, J. Am. Chem. Soc., 52, 3011 (1930).
56. *Cloves A. M.*, Ann. Chem., **319**, 357 (1902); *Marvel C. S.*, *Birkhimer E. R.*, J. Am. Chem. Soc., **51**, 260 (1929).
57. *Bhattacharyya S. K.*, *Nandi D. K.*, Ind. Eng. Chem., **51**, 143 (1959).
58. *Алиев У. У.*, *Романова И. Б.*, Нефтехимия, АН Туркм. ССР, **1963**, **204**.
59. *Starcher P. S.*, *Phillips B.*, J. Am. Chem. Soc., **80**, 4079 (1958).
60. *Fisher E.*, *Zemplen G.*, Ber., **42**, 4891 (1909).
61. *Coffman D. D.*, *Cramer R.*, *Mochel W. E.*, J. Am. Chem. Soc., **80**, 2885 (1958).
62. Голланд. заявка 6506637 (1965); C.A., **64**, 15746 (1966).
63. *Marvel C. S.*, *MacCorquodole D. W.*, *Kendall F. E.*, *Lazier W. A.*, J. Am. Chem. Soc., **46**, 2838 (1924).
64. *Gronowitz S.*, Ark. Kemi, **11**, 519 (1951).
65. *Adembri A.*, *Ghelardoni G.*, Gazz. Chim. Ital., **89**, 700 (1959).
66. *Fujiwara K.*, Nippon Kâgakû Zasshi, 82, 627 (1961).
67. *Fujiwara K.*, *Naruse K.*, Nippon Kâgakû Zasshi, **82**, 1400 (1961).
68. *Riobe O.*, Compt. Rend., **247**, 1016 (1958).
69. *Rosenmund K. W.*, *Bock H.*, пат. США 3048599 (1962); англ. пат. 938054 (1963).
70. *Lukes R.*, *Dalizal S.*, *Copek K.*, Collect. Czech. Chem. Commun., **27**, 2408 (1962).
71. *Linstead R. P.*, *Rydon H. N.*, J. Chem. Soc., **1934**, 2000.
72. *Ishimoto I.*, *Togawa H.*, *Nachi T.*, японск. пат. 656 ('66) (1966); C.A., **64**, 12553 (1966).
73. *Isard A.*, *Weiss F.*, франц. пат. 1411213 (1965); C.A., **64**, 3364 (1966).
74. *Weiss F.*, бельг. пат. 646938 (1969).
75. *Goldsmith W.*, *Marples D. F.*, франц. пат. 1395204 (1965); C.A., **63**, 11368 (1965).
76. *Noyes W. A.*, J. Am. Chem. Soc., 23, 393 (1961).
77. *Jones D. T.*, *Tattersoll G.*, J. Chem. Soc., 85, 1962 (1904).
78. *Gottesman R. T.*, in «Encyclopedia of Chemical Technology», Vol. 17, A. Standen, Ex. Ed., Interscience, New York, 1968, pp. 720—742.
79. *Zajic J. E.*, Develop. Ind. Microbiol., **6**, 16 (1964).
80. *Kaeding W. W.*, *Strojny E. J.*, бельг. пат. 665631 (1945).
81. *Wakasa R. et al.*, пат. США 3360553 (1967).
82. *Grabe C.*, *Kraft J.*, Ber., **39**, 797 (1906); Chem. Zentr., II, 471 (1906).
83. *Ree A.*, Justus Liebigs Ann. Chem., 233, 234 (1886).
84. *Mills L. E.*, *Allen W. W.*, нат. США 1937477 (1933).
85. *Berni R. P.*, пат. США 2749362 (1956).
86. *Бюлер К. А.*, *Кэт В. Е.*, «Синтезы оргаиических препаратов», сб. 2, ИЛ, М., 1949, стр. 390.
87. *Yasuhara Y.*, *Nogi T.*, J. Org. Chem., 33, 4512 (1968).
88. *Yasuhara Y.*, *Nogi T.*, Chem. Ind. (London), **1969** (3), 77.
89. *Boeseken J.*, *Latgerhorst A. G.*, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, **51**, 164 (1932).
90. *Загоревский В. А.*, *Лопатина К. И.*, *Федин Э. И.*, ЖОрХ, 2, 1035 (1966).
91. *Heywood D. L.*, *Stansbury H. A.*, *Jr.*, *Phillips B.*, пат. США 3182008 (1945).
92. *Marshall E. R.*, *Kuch J. A.*, *Elderfield R. C.*, J. Org. Chem., **7**, 454 (1942).
93. *Clark M. F.*, *Owens L. N.*, J. Chem. Soc., **1950**, 2108.
94. *Perkin W. H.*, J. Chem. Soc., 55, 416 (1909).
95. *Owens L. N.*, *Robins R. A.*, J. Chem. Soc., **1949**, 332.
96. *Campbell N. R.*, *Hunt J. H.*, J. Chem. Soc., **1950**, 1381.
97. *Lukes R.*, *Trojanek J.*, *Blaka K.*, Chem. Listy, **49**, 717 (1955).
98. *Balas F.*, *Srol L.*, Collect Trav. Chim. Czech., **1**, 658 (1929); see laso [96] and [97].
99. *Chanal D.*, Bull. Soc. Chim. Fr., **1950**, 714.
100. *Шуйкин Н. И.*, *Ан В. В.*, *Шостаковский В. М.*, *Бельский И. Ф.*, Изв. АН СССР, сер. хим., **1964**, 111.
101. *Головина З. П.*, *Иваненко Е. А.*, *Бахтинов А. А.*, *Горностаева А. А.*, *Братусь И. Н.*, *Воронин В. Г.*, ЖОрХ, 2, 660 (1966).
102. *Montagna A. E.*, *Kubler D. G.*, *Brezinski J. J.*, пат. США 2998446 (1961).
103. *Huisgen R.*, *Ott H.*, Angew. Chem., **70**, 312 (1958).
104. *Waskasa R.*, *Saotome K.*, *Okuni Y.*, японск. пат. 26533 (1965).
105. *Гаррис С. А.*, *Яу Дж. С.*, «Сиитезы оргаических препаратов», сб. 1, ИЛ, М., 1949, стр. 270.

106. *Астон Дж. Г., Ньюкирк Дж. Д., Дженкинс Д. М., Дорский Дж.*, «Синтезы органических препаратов», сб. 3, ИЛ, М., 1952, стр. 322.
107. *Szaplicki S., Kostanechi St. V., Lampe V.*, Ber., **42**, 831 (1942).
108. *Looker J. H., Thatcher D. N.*, J. Org. Chem., **19**, 784 (1954).
109. *Boeseken M. J.*, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, **37**, 165 (1918).
110. *Blaise E. E., Koehler A.*, Bull. Soc. Chim. Fr., **7**, 410 (1910).
111. *Элиел Э. Л., Фримен Дж. П.*, «Синтезы органических препаратов», сб. 5, ИЛ, М., 1954, стр. 80.
112. *McKenzie A., Clough G. W.*, J. Chem. Soc., **97**, 1022 (1910); *Meilerig*, Justus Liebigs Ann. Chem., **209**, 21 (1881).
113. *du Pont G.*, Compt. Rend., **150**, 1524 (1910).
114. *Levine R., Stephens J. R.*, J. Am. Chem. Soc., **72**, 1642 (1950).
115. *Bowden E., Adkins H.*, J. Am. Chem. Soc., **62**, 2422 (1940).
116. *Lycan W. H., Adams R.*, J. Am. Chem. Soc., **51**, 625 (1929).
117. *Bogard M. D.*, Bull. Soc. Chim. Fr., **1**, 350 (1907).
118. *Thaler H., Geist G.*, Biochem. Z., **302**, 374 (1939).
119. *Патрик Т. М., мл., Эриксон Ф. Б.*, «Синтезы органических препаратов», сб. 6, ИЛ, М., 1956, стр. 102.
120. *Benton F. L., Kiess A. H.*, J. Org. Chem., **25**, 471 (1960).
121. *Hargreaves G. H., Owens L. N.*, J. Chem. Soc., **1947**, 753.
122. *Chuit P., Hausser J.*, Helv. Chim. Acta, **12**, 436 (1929).
123. *Kimura K., Takahashi M., Tanaka A.*, Chem. Pharm. Bull. (Tokyo), 8, 1059 (1960).
124. *Kariyone T., Ageta H., Isoi K.*, Yakugaku Zasshi, **79**, 47, 54 (1954); C.A., **52**, 18683i (1958); **53**, 10031e (1959).
125. *Hiers G. S., Adams R.*, J. Am. Chem. Soc., **48**, 2385 (1926).
126. *Davies L. A.*, Adams R., J. Am. Chem. Soc., **50**, 1749 (1928).
127. *Mathur H. H., Bhattacharyya S. K.*, J. Chem. Soc., **1963**, 3505.
128. *Keschbaum M.*, Ber., **60**, 902 (1927).
129. *Несмеянов А. Н., Захаркин Л. И., Кост Т. А., Фрейдлина Р. Х.*, Изв. АН СССР, ОХН, **1960**, 211.
130. *Tanaka A.*, Yakugaku Zasshi, **79**, 1327 (1959); C.A., **52**, 16085h (1958); **54**, 4381c (1960).
131. *Plesch J.*, Chem. Listy, **50**, 561 (1956).
132. *Hunsdiecker H., Erlbach H.*, Chem. Ber., **80**, 129 (1947); *Huisigen R., Ott H.*, Tetrahedron, **6**, 253 (1959); C.A. **52**, 15489b, 18351g (1958); **53**, 17896a (1959); **49**, 10884d (1955); see also [103].
133. *Standen A.*, Ed., Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 1, Interscience, New York, 1963, pp. 224—240.
134. *Хейльброн И. М.*, Словарь органических соединений, Издатинлит, М., 1949.
135. *Weast R. C.*, Ed.-in-Chief, Handbook of Chemistry and Physics, 45th ed., Chemical Rubber Co., Cleveland, Ohio, 1962.
136. *Lange N. A.*, Ed., Lange's Handbook of Chemistry, rev. 10th ed., McGraw-Hill, New York, 1967.
137. *Beilsteins*, Handbuch der Organische Chemie, B. Prager, P. Jacobson, P. Schmidt, D. Stern, Eds., 4th ed., Vol. X, Julius Springer, Berlin, 1927.
138. *Goodman I.*, in «Encyclopedia of Chemical Technology», 2nd Ed., Vol. 16, A. Standen, Ex. Ed., Interscience, New York, 1968, pp. 159—189.
139. *Gay-Lussac J., Pelouze J.*, Justus Liebigs Ann. Chem., **7**, 40 (1833).
140. *Carothers W. H.*, Chem. Rev., 8, 353 (1931); *Dietzel R., Krug R.*, Ber., **58**, 1307 (1925).
141. *Flory P. J.*, J. Am. Chem. Soc., **64**, **2205** (1942).
142. *Balise E. E., Marcilly L.*, Bull. Soc. Chim. Fr., **31** (3), 308 (1909).
143. *Gottschalk G.*, Angew. Chem., **74**, 342 (1962).
144. *Flory P. J.*, Chem. Rev., **39**, 137 (1946); *Spanagel E. W., Carothers W. H.*, J. Am. Chem. Soc., **57**, 935 (1935); **58**, 654 (1936).
145. *Ruggli P.*, Justus Liebigs Ann. Chem., **392**, 92 (1912); *Stoll M., Rouve R.*, Helv. Chem. Acta, **17**, 1283 (1934).
146. *Cherdron H., Ohse H., Korte F.*, Makromol. Chem., **56**, 178 (1962); *Inoue S., Tomoi Y., Tsurutte T., Furukawa J.*, ibid., **48**, 229 (1961).
147. *Korte F., Glet W.*, J. Polymer Sci., **B4**, 685 (1966).
148. *Saotome K., Kodaira Y.*, Makromol. Chem., **82**, 41 (1965).
149. *Ohse H., Cherdron H., Korte F.*, Makromol. Chem., **86**, 312 (1965).
150. *Yamashita Y., Tsuda T., Okada M., Iwatsuki S.*, J. Polymer Sci., **A1,4**, 2121 (1966).
151. *Tsuda T., Shimizu T., Yamashita Y.*, Kôgyô Kâgakû Zasshi, **67**, 1661 (1964); *Lary J. L.*, пат. ФРГ 929875 (1955); пат. США 2856376 (1966).
152. *Cherdron H., Ohse H.*, Makromol. Chem., **92**, 213 (1966).
153. *Wakoda R., Saotome K., Kavamoto N.*, японск. пат. 20522 (1964).
154. *Falbe J., Korte F.*, Angew. Chem., **74**, 900 (1962).
155. *Lowe G. E.*, пат. США 2688162 (1954); *Ishida Y.*, J. Polymer Sci., **B3**, 87 (1965).
156. *Goodman M., D'Alogni M.*, J. Polymer Sci., **B5**, 515 (1967).

157. *Kametani T., Fukumoto K.*, Yakugaku Zasshi, 80, 1188 (1960).
158. *Anschutz R.*, Ber., **52B**, 1815 (1919).
159. *Baker W., McOmie J. F. W., Ollis W. D., Zealy T. S.*, J. Chem. Soc., **1951**, 201.
160. *Gilkey R., Caldwell J. R.*, J. Polymer Sci., **2**, 198 (1959); *Caldwell J. R.*, пат. США 2600376 (1952).
161. Англ. пат. 933448 (1963).
162. *Griehl W.*, Lenzinger Ber., **22**, 55 (1966).
163. *Graebe C., Eichengrun A.*, Justus Liebigs Ann. Chem., **269**, 325 (1892).
164. *Fischer E., Freundenberg F.*, Justus Liebigs Ann. Chem., **372**, 32 (1910).
165. *Aelony D., Renfrew M. M.*, пат. США 2728747 (1955).
166. *Bourn E. J., Stacy M., Tatlow J. C., Tedder J. M.*, J. Chem. Soc., **1949**, 2976.
167. Англ. пат. 1032648 (1966); *Lannon D. A., Hoskins E. T., Ritche P. D.*, Eds., Physics of Plastics, Iliffe Books, Ltd., London, 1965.
168. Modern Plastics Encyclopedia, 1967, McGraw-Hill, New York, 1966.
169. *Reynolds R. J. W., Vickers E. J.*, англ. пат. 766347 (1957); *Alderson T. A.*, пат. США 2658055 (1953).
170. *Korematsu M., Masuda H., Kuriyama S.*, Kôgyô Kâgakû Zasshi, **63**, 884 (1960).
171. *Economy J., Nowak B. E., Cottis S. G.*, SAMPE J., **6** (6), 21 (1970); Polym. Preprints, **2** (1), February 1970.

ГЛАВА 5

ДИИЗОЦИАНАТЫ

А. Сей, Г. Ульрих, У. Фаррисей

A. A. R. Sayigh, Henri Ulrich and William J. Farrissey, Jr., The Upjohn Company, Donald S. Gilmore Research Laboratories, North Haven, Connecticut 06473

I. ВВЕДЕНИЕ

В 1848 г. Вюрц [1] впервые осуществил синтез изоцианатов путем реакции диэтилсульфата и цианата калия. Сразу вслед за ним такие выдающиеся химики XIX в., как Гофман и Курциус, подробно исследовали химию этих «эфиров изоциановой кислоты», а Хеншель [2] разработал новый способ синтеза изоцианатов взаимодействием фосгена с соответствующими аминами. Однако вплоть до работ Штаудингера с сотр. [3] изоцианаты не привлекали к себе особого внимания в качестве реакционноспособных исходных веществ. Штаудингер обратил внимание на структурную близость изоцианатов кетенам и показал, что изоцианаты, как и кетены, реагируют с определенными ненасыщенными соединениями. На возможность использования изоцианатов как мономеров в синтезе полимеров впервые обратили внимание немецкие ученые, которые, увлеченные открытием Карозерсом найлона, начали поисковые исследования по получению других волокнообразующих полимеров. В 1937 г. Байер [4], как стало позже известно, впервые осуществил синтез полиуретана из диизоцианата. Вторая мировая война затормозила работы в этой области, но после окончания войны немецкая техническая документация стала доступна для американской промышленности.

С 1946 г. наблюдается быстрый рост потребления полиуретанов, в 1970 г. в США объем использования их достиг 453 тыс. т [5]. В то время как большинство полимеров получается с использованием небольшого числа химических реагентов, полиуретаны можно синтезировать из самых различных исходных веществ, что дает возможность широко регулировать их свойства и области применения. В настоящее время такие алифатические диизоцианаты, как гексаметилендиизоцианат (ГМДИ), ксилилендиизоцианат (КДИ) и дициклогексилметандиизоцианат ($Г_{12}$МДИ), а также такие ароматические диизоцианаты, как толуилендиизоцианат (ТДИ), дифенилметандиизоцианат (МДИ), 1,5-нафталиндиизоцианат (НДИ), толидиндиизоцианат (ТОДИ) и дианизидиндиизоцианат, производятся в промышленном масштабе и легко доступны.

Методам синтеза и химическим свойствам изоцианатов посвящены обзорные статьи [6—9]. Способы получения и свойства, а также реакции циклоприсоединения изоцианатов рассмотрены Ульрихом [10, 12]. Петерсен [11] опубликовал прекрасный обзор по химии алифатических диизоцианатов, содержащий экспериментальные методики. Химии и технологии полиуретанов посвящено несколько книг [13—18].

Поскольку информация по изоцианатам весьма обширна, то в этой главе основное внимание будет обращено на синтез, физические и химические свойства, а также анализ диизоцианатов, причем особый акцент будет сделан на рассмотрение новых, недавно разработанных способов и методик.

В последние годы синтезированы дифункциональные изоцианаты, у которых изоцианатные группы находятся не у углерода, а у атомов других элементов, и на их основе разработан ряд новых полимеров. В настоящее время стали доступными также новые способы анализа, основанные на применении современных инструментальных методов.

В табл. 5.1—5.21 приведены диизоцианаты, для которых в литературе можно найти достоверные физические константы. В отдельных случаях об образовании диизоцианатов судили по продуктам их присоединения, анализ которых провести значительно легче. Большое число диизоцианатов, заявленных в патентах без примеров их синтеза, в этой главе не обсуждается.

Для химиков эти таблицы должны послужить хорошим справочным пособием. Выбраны такие литературные источники, где наиболее подробно описаны физические константы и синтез диизоцианатов. (Методы синтеза, обозначенные буквами А — Е в табл. 5.1—5.21, соответствуют подразделам А — Е в разд. II данной главы.) Многочисленные патенты, представляющие собой лишь незначительную модификацию производства наиболее

Таблица 5.1

АЛИФАТИЧЕСКИЕ ДИИЗОЦИАНАТЫ OCN—R—NCO

R	Т. кип., °С/мм рт. ст.	Метод синтеза (см. разд. II)	Выход, %	Литература
—CO—	103,5/705	В	72,7	99
$—CH_2—$	37—38/14	Б	42	190
$—(CH_2)_2—$	65—68/7,5	А	69	41
	75/14	Б	47	191
	125/100	Г		105
$—(CH_2)_3—$	85—86/14	Б	62	191
	103/30	Б	73	187
$—CH(CH_3)CH_2—$	70/12,5	А	69	41
	83,5/25	Б	42	191
$—(CF_2)_3—$	84—85	Б		192
$—(CH_2)_4—$	102—104/14	А		6
	112—113/19	Б	51	187
$—(CF_2)_4—$	105—106	Б		192
$—(CH_2)_5—$	123—125/15	Б		6
	116/11	Б		193
$—CH(CH_3)CH_2(CH_2)_2—$	98—99/9	А		6
$—(CH_2)_6—$	130—132/14	А		6
	130/13	А	86	194
$—(CH_2)_7—$	140—142/14	Б		6
	112—114/2,0	Б		68
$—(CH_2)_3C(CH_3)_2CH—$	120—122/12	А		6
$—(CH_2)_8—$	146—148/11	Б		6
	97—105/0,1	А		195
$—(CF_2)_8—$	105/220	Б		192
$—CH_2C(CH_3)_2CH_2CH(CH_3)CH_2—$	106/5	А		6
$—CH(C_2H_5)CH_2(CH_2)_4—$	85—88/0,1	А	80	195
$—CH(C_2H_5)CH_2CH_2CH(C_2H_5)—$	66—70/0,5	А	93,5	195
$—(CH_2)_9—$	121/0,5	Б		6
	128/2,5	Б	33	196
$—(CH_2)_{10}—$	128/0,8	Б		6
	134/0,54	Б		196
$—CH(C_2H_5)CH_2(CH_2)_6—$	110—112/0,1	А	94,6	195
$—CH_2CH(C_2H_5)CH_2CH_2CH(C_2H_5)CH_2—$	95—96/2,0	А	55,0	195
$—(CH_2)_{11}—$	124/0,06	А		6
	151—152/3	Б		197
$—(CH_2)_5CO(CH_2)_5—$	205—207/6	А	82,5	198
$—(CH_2)_{12}—$	135/0,08	А		6
	168—169/3	Б		199
$—(CH_2)_{13}—$	155—160/0,04	Б	50	197
$—(CH_2)_{14}—$	175/0,59	Б	50	199
$—(CH_2)_{15}—$	157—160/0,2	Б	56	197
$—(CH_2)_{16}—$	185/0,33	Б	31	199

Таблица 5.2

ЦИКЛОАЛИФАТИЧЕСКИЕ ДИИЗОЦИАНАТЫ

Структура	Т. кип., °С/мм рт. ст.	Метод синтеза (см. разд. II)	Выход, %	Литература
OCN, NCO; H, H (циклопропан)	46/4,0	Б		200
OCNOC, CONCO; H, H (циклопропан)	90/5,0	Б		200
CH_2NCO, CH_2NCO (циклобутан)	128—131/13—14	А	75	31
OCN, NCO, R, R' (циклобутан): $R=R'=CH_3$	91—93/5	А	56	201
$R=CH_3$, $R'=C_2H_5$	84—88/1,0	А		201
$R=CH_3$, $R'=C_3H_7$	100—102/1,0	А		201
$R=R'=C_2H_5$	105—106/1,0	А		201
$R=C_2H_5$, $R'=C_4H_9$	134—138/1,0	А		201
$R=C_2H_5$, $R'=C_8H_{17}$	100/0,01	А		201
$R=H$, $R'=C_{10}H_{21}$	85—90/0,006	А		201
NCO, NCO (циклогексан)	119—120/15	Б	52	191
OCN—, —NCO (циклогексан)	120—130/14	А		6
OCN—C_6H_{10}—NCO	122—124/12	А		6
CH_3, —NCO, OCN (циклогексан)	127—129/12	А		6
NCO, NCO (бицикло[2.2.2]октан)	а	Б		202
Cl, Cl, Cl, Cl, Cl, Cl, NCO, NCO	а	Б		203
OCN—C_6H_{10}—CH_2—C_6H_{10}—NCO	165—180/0,5—0,6	А		6
	179/0,9	А	95	11
OCN—C_6H_{10}—CH(CH_3)—C_6H_{10}—NCO	198—208/4—5	А		6

Продолжение табл. 5.2

Структура	Т. кип., °С/мм рт. ст.	Метод синтеза (см. разд. II)	Выход, %	Литература
$OCN—C_6H_4—C(CH_3)_2—C_6H_4—NCO$	208—230/8—10	A		6
$OCN—C_6H_3(CH_3)—CH_2—C_6H_3(CH_3)—NCO$	200—212/5,0	A		6
$OCN—C_6H_3(CH_3)—CH_2—C_6H_3(CH_3)—NCO$	198—210/3,0	A		6
$OCN—C_6H_2(CH_3)_2—CH_2—C_6H_2(CH_3)_2—NCO$	205—212/7,0	A		6
$C_2H_5—C_6H_3(NCO)_2$	140—144/19	A		6
$CH_3(NCO)C_6H_{10}—C(CH_3)_2—NCO$	93—96/0,5	A	70	35
$NCO—C_6H_7(CH_3)_3—CH_2NCO$	158—159/15	A	83,5	32
$C_6H_4(CH_2NCO)_2$	165—168/23—24	A		6
$OCNCH_2—C_6H_4—CH_2NCO$	154—156/11	A		6
$C_6H_2(CH_2NCO)((CH_2)_3—NCO)(CH_3)_2$	165—172/4	A		6

Продолжение табл. 5.2

Структура	Т. кип., °С/мм рт. ст.	Метод синтеза (см. разд. II)	Выход, %	Литература
	130—134/0,5	А	90	482

[a] Диизоцианат не был выделен.

Таблица 5.3

НЕНАСЫЩЕННЫЕ АЛИФАТИЧЕСКИЕ ДИИЗОЦИАНАТЫ

Структура	Т. кип., °С/мм рт. ст.	Т. пл., °С	Метод синтеза (см. разд. II)	Выход, %	Литература
$OCN-CH=CH-NCO$	150—155/750	67—69	Б		205
$OCN(Me_2N)C=C(NMe_2)NCO$	125—128/1,2		Е		206
$OCNCH_2-C\equiv C-CH_2NCO$	75—77/6		В		98
$OCNCH_2CH=CHCH_2NCO$	106—111/13—19		В	65	97
$OCN-(-CH=CH-)_2NCO$	60—65/0,15[a]	84	Б	73	207
$OCNCH_2CH_2OOC-CH=CH-COOCH_2CH_2NCO$	147/0,05		А		208
$OCN(CH_2)_4C\equiv C(CH_2)_4C\equiv C(CH_2)_4NCO$	181—182/01		А		209

[a] Диизоцианат возгоняется.

Таблица 5.4

АЛИФАТИЧЕСКИЕ ДИИЗОЦИАНАТЫ С ПРОСТЫМИ ЭФИРНЫМИ СВЯЗЯМИ

Структура	Т. кип., °С/мм рт. ст.	Метод синтеза (см. разд. II)	Выход, %	Литература
$OCNCH_2OCH_2NCO$	90—91/28	Б	34	191
$OCNCH_2O(CH_2)_2OCH_2NCO$	80—81/0,1	Г	68	210
$OCN(CH_2)_3O(CH_2)_3NCO$	137/14	А		6
$OCNCH(CH_3)O(CH_2)_2OCH(CH_3)NCO$	69—70/1,0	Г	74	210
	65/0,6	Д	80	116
$OCN(CH_2)_2CH(OCH_3)CH_2(CH_2)_2NCO$	142—145/12	А		6
$OCNCH(CH_3)O(CH_2)_2O(CH_2)_2OCH(CH_3)NCO$	160—170/0,3	Д		116
$OCN[CH(OCH_3)]_4NCO$		Б	> 90	211
$OCN(CH_2)_2CH(OC_4H_9)CH_2(CH_2)_2NCO$	142—155/2,0 (разл.)	А		6
$OCNCH(CH_3)O(CH_2)_4OCH(CH_3)NCO$	80—81/0,275	А		118

Продолжение табл. 5.4

Структура	Т. кип., °С/мм рт. ст.	Метод синтеза (см. разд. II)	Выход, %	Литература
$OCN(CH_2)_3O(CH_2)_4O(CH_2)_3NCO$	130—135/0,1	А		6
$OCN(CH_2)_3OCH_2C(CH_3)_2CH_2O(CH_2)_3NCO$	109—115/0,11—0,16	А		212
$OCN(CH_2)_3OCH_2C(C_2H_5)_2CH_2O(CH_2)_3NCO$	152—158/2	А	81	212
$OCN(CH_2)_3OCH_2C(C_3H_7)(CH_3)CH_2O(CH_2)_3NCO$	160—165/1,5	А	70	212
$OCN(CH_2)_3OCH_2$–C(cyclohexane)–$CH_2O(CH_2)_3NCO$	175—185/1,0	А	75	212
2,2-(NCO)$_2$-6-CH_3-dihydropyran	а	Б		213

а Диизоцианат не был выделен.

Таблица 5.5

АЛИФАТИЧЕСКИЕ ДИИЗОЦИАНАТЫ СО СЛОЖНОЭФИРНЫМИ СВЯЗЯМИ

Структура	Т. кип., °С/мм рт. ст.	Метод синтеза (см. разд. II)	Выход, %	Литература
$OCN(CH_2)_2O—CO—O(CH_2)_2NCO$	120/1,0	А	76,3	38
$OCN(CH_2)_2OCO(CH_2)_2COO(CH_2)_2NCO$	166/1,2	А		214
$OCN(CH_2)_2OCO(CH_2)_4COO(CH_2)_2NCO$	287/1,2	А		214
$OCN(CH_2)_3CH(COOCH_3)NCO$	108—113/0,6—0,7	А		37
$OCN(CH_2)_4CH(COOCH_3)NCO$	123/0,45	А		37
$OCN(CH_2)_4CH(COOC_2H_5)NCO$	108,5—110/0,05	А		37
$OCN(CH_2)_4CH(COOC_3H_7)NCO$	122,5—123/0,275	А		37
$OCN(CH_2)_4CH(COOC_4H_9)NCO$	125—130/0,25	А		37
$OCN(CH_2)_4CH(COOC_8H_{17})NCO$	141/0,04	А		37
cyclohexene-1,2-bis[$COO(CH_2)_2NCO$]	146—151/0,12	Г		39
CH_3-cyclohexene-1,2-bis[$COO(CH_2)_2NCO$]	150—151/0,08	Г		39

Продолжение табл. 5.5

Структура	Т. кип., °С/мм рт. ст.	Метод синтеза (см. разд. II)	Выход, %	Литература
CH_3, CH_3, $COO(CH_2)_2NCO$, $COO(CH_2)_2NCO$	161/0,07	Г		39
$COO(CH_2)_2NCO$, $COO(CH_2)_2NCO$	146—151/0,08	Г		39
$COO(CH_2)_2NCO$, $COO(CH_2)_2NCO$	101,5—103 [a]	Г	Очень низкий	39

[a] Температура плавления.

Таблица 5.6

АЛИФАТИЧЕСКИЕ СЕРУСОДЕРЖАЩИЕ ДИИЗОЦИАНАТЫ

Структура	Т. кип., °С/мм рт. ст.	Метод синтеза (см. разд. II)	Выход, %	Литература
$OCNCH_2SO_2CH_2NCO$	53,5—54,5 [a]	Б	56	215
$OCN(CH_2)_2S(CH_2)_2NCO$	100—120/0,5—1,0	А		6
$OCN(CH_2)_3S(CH_2)_3NCO$	118/0,3—0,4	А		6
$OCN(CH_2)_6S(CH_2)_6NCO$	180—185/0,7—0,8	А		6

[a] Температура плавления.

Таблица 5.7

АЛИФАТИЧЕСКИЕ АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ДИИЗОЦИАНАТЫ

Структура	Т. кип., °С/мм рт. ст.	Т. пл., °С	Метод синтеза (см. разд. II)	Выход, %	Литература
$OCNCH_2N(NO_2)CH_2CH_2NCO$		1—2	Б	70—75	216
$OCN(CH_2)_2C(NO_2)_2CH_2CH_2NCO$		39,5	А	80—85	217
$OCN(CH_2)_2N(NO_2)CH_2CH_2NCO$		35,5	Б	72,5	216
$OCNCH_2N(NO_2)CH_2CH_2N(NO_2)CH_2NCO$		90—100	Б		216
$OCN(CH_2)_2N(NO_2)(CH_2)_2N(NO_2)(CH_2)_2NCO$		91,5—93	Б		216
$OCN(CH_2)_2N(NO_2)(CH_2)_3N(NO_2)(CH_2)_2NCO$		35	Б	76,5	216
$OCN(CH_2)_2N(NO_2)(CH_2)_6N(NO_2)(CH_2)_2NCO$		75—76	Б		216
$OCN(CH_2)_2N(NO_2)(CH_2)_2N(NO_2)(CH_2)_2N(NO_2)(CH_2)_2NCO$		90—95	Б		216
$OCN(CH_2)_2N(NO_2)(CH_2)_2C(NO_2)_2(CH_2)_2N(NO_2)(CH_2)_2NCO$		88—90	Б		218
$OCN(CH_2)_2C(NO_2)_2CH_2N(NO_2)CH_2C(NO_2)_2(CH_2)_2NCO$		92—95	Б		219
$OCN(CH_2)_2C(NO_2)_2CH_2C(NO_2)_2CH_2C(NO_2)_2(CH_2)_2NCO$		126—128	Б		220
$OCN(CH_2)_3N(COOCH_3)(CH_2)_3NCO$	158—162/0,12		А		221
$OCN(CH_2)_3N(COOC_2H_5)(CH_2)_3NCO$	145—148/0,3		А		221
$OCN(CH_2)_3N(CH_3)COO(CH_2)_2OCON(CH_3)(CH_2)_3NCO$		120—122	А		221

Таблица 5.8

АЛИФАТИЧЕСКИЕ ДИИЗОЦИАНАТЫ, СОДЕРЖАЩИЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ ЯДРА

Структура	Т. кип., °С/мм рт. ст.	Т. пл., °С	Метод синтеза (см. разд. II)	Выход, %	Литература
$OCNCH(C_6H_5)CH_2CH(C_6H_5)NCO$	150—155/0,05		А		222
$3\text{-}OCNCH_2C_6H_4CH_2NCO$	159—162/12		А		6
$4\text{-}OCNCH_2C_6H_4CH_2NCO$	172/16	45—46	А		6
	144—145/46	46	А	58	223
$3\text{-}OCNCH_2\text{-}4,6\text{-}(CH_3)_2C_6H_2CH_2NCO$	165—167/3,0		А		224
$4\text{-}OCN(CH_2)_2C_6H_4(CH_2)_2NCO$	142—145/0,1—0,2		А		6
$4\text{-}OCN(CH_2)_3C_6H_4(CH_2)_3NCO$	180/1,0		А		225
$3\text{-}OCN(CH_3)_2CC_6H_4C(CH_3)_2NCO$	100—106/0,9		Д	35	117
$4\text{-}OCN(CH_3)_2CC_6H_4C(CH_3)_2NCO$	110/0,55	78	Д	16	117
$1,4\text{-}(OCNCH_2)_2C_{10}H_6$	183—184/1,0		А		6
$1,5\text{-}(OCNCH_2)_2C_{10}H_6$		88—89	А		6
$4\text{-}OCNCH_2C_6H_4OC_6H_4CH_2NCO$	210—220/1,0	54—55	А	56	223
$4\text{-}OCN(CH_2)_3C_6H_4C_6H_4(CH_2)_3NCO$	230—250/2—3	29	А		6
$OCN(CH_2)_3$ $(CH_2)_3NCO$ (fluorene structure)	225—230/3	77—80	А	89	226
CH_2NCO / CH_2NCO (anthracene structure)		214—225	А	95	227
NCO / NCO (bridged anthracene structure)	188—192/0,8	83—85	А		228

Таблица 5.9

АРИЛАЛИФАТИЧЕСКИЕ ДИИЗОЦИАНАТЫ

Структура	Т. кип., °С/мм рт. ст.	Метод синтеза (см. разд. II)	Литература
4-$OCNC_6H_4CH_2NCO$	152/19	A	6
4-$OCNC_6H_4(CH_2)_2NCO$	156/15	A	6
4-$OCNC_6H_4CH_2C(CH_3)_2NCO$	145—146/8	A	229
3-$OCNC_6H_4CH(CH_3)NCO$	134/11	A	6
3-$OCNC_6H_4(CH_2)_3NCO$	118—120/0,5	A	6
4-$OCNC_6H_4(CH_2)_4NCO$	100—115/0,5	A	6
3-$OCNC_6H_4(CH_2)_2CH(CH_3)NCO$	146—149/2	A	6
4-$OCNC_6H_4(CH_2)_2CH(CH_3)NCO$	142—145/3,5	A	6
$OCN-C_6H_4-CH_2-C_6H_{10}-NCO$	152—156/0,2—0,3	A	229
$OCN-C_6H_4-CH(NCO)-C_6H_{11}$	168—169/3	A	6
$OCN-C_6H_4-C_6H_{10}-NCO$	155—160/0,7	A	6
1,5-$(NCO)_2$-1,2,3,4-тетрагидронафталин	117—118/0,04	A	6

Таблица 5.10

АРОМАТИЧЕСКИЕ ДИИЗОЦИАНАТЫ, ПРОИЗВОДНЫЕ БЕНЗОЛА

Структура	Т. кип., °С/мм рт. ст.	Т. пл., °С	Метод синтеза (см. разд. II)	Выход, %	Литература
о-Диизоцианаты (положение 3,4)					
1-$CF_3C_6H_3(NCO)_2$	111—112/11,0		A		230
м-Диизоцианаты (положение 2,4)					
$C_6H_4(NCO)_2$	104—106/12	51	A		6
1-$ClC_6H_3(NCO)_2$	122—124/11		A		6
1,3-$Cl_2C_6H_2(NCO)_2$	120—126/1,5	64—65	A		6
1,5-$Cl_2C_6H_2(NCO)_2$	140—146/12		A		6
$C_6Cl_3H(NCO)_2$	115—128/0,24		E		231
$C_6Cl_4(NCO)_2$	115—120/0,04	77—78	E	92	176, 177
1-$O_2NC_6H_3(NCO)_2$	160—180/14		A		6
1-$CH_3OC_6H_3(NCO)_2$		75	A		6
1-$C_2H_5OC_6H_3(NCO)_2$	162—164/16	56	A		6
1,5-$(CH_3O)_2C_6H_2(NCO)_2$		125	A		6
1-$C_3H_7OC_6H_3(NCO)_2$	164—165/15		A		6
1-*изо*-$C_4H_9OC_6H_3(NCO)_2$	180—181/14		A		6
1-$CH_3C_6H_3(NCO)_2$	124—126/18	33	A		6
1-CH_3-(5-Br)$C_6H_2(NCO)_2$	116—126/1,0	59—60	E		232
1-$CH_3C_6Cl_3(NCO)_2$	154—158/0,6	101—104	E	85	178
1-$CH_2ClC_6H_3(NCO)_2$	152—155/11,0	—	E	89	179
1-$CH_2BrC_6H_3(NCO)_2$	112—115/0,06		E	84	179
	125—130/0,5		E		233

Продолжение табл. 5.10

Структура	Т. кип., °С/мм рт. ст.	Т. пл., °С	Метод синтеза (см. разд. II)	Выход, %	Литература
1-$CF_3C_6H_3(NCO)_2$	93—96/1,0	68	Е	54	234
	104—105/5,0	36—67	Б	58	230
1-$CCl_3C_6H_3(NCO)_2$	154—158/0,04		Е		234
	134—140/0,3		Е		179
	130—134/0,2		Е		233
3-CH_3-(6-*трет*-C_4H_9)$C_6H_2(NCO)_2$	105—107/0,5		А	75—79	235
3-$CH_3C_6H_3(NCO)_2$	129—133/18		А		6
3-$CCl_3C_6H_3(NCO)_2$	130—135/0,4		Е		233
6-$CH_3C_6H_3(NCO)_2$	133,5—134,5/17		А		6
1,3-$(CH_3)_2C_6H_2(NCO)_2$	140—144/17		А		6
1,5-$(CH_3)_2C_6H_2(NCO)_2$	139/15	70—71	А		6
		71	А	94	236
1-CH_3-3,5-$(C_2H_5)_2C_6H(NCO)_2$	109—113/0,6		А		135
3-CH_3-1,5-$(C_2H_5)_2C_6H(NCO)_2$	108/0,8		А		135
1-$C_2H_5C_6H_3(NCO)_2$	124—126/12		А		6
	98—101/4,0		А		237
1,3,5-$(C_2H_5)_3C_6H(NCO)_2$	161—171/14		А		135
1-*изо*-$C_3H_7C_6H_3(NCO)_2$	136—140/12		А		6
1,5-(*изо*-$C_3H_7)_2C_6H_2(NCO)_2$	152—156/12	59—61	Е	66	175
1,3,5-(*изо*-$C_3H_7)_3C_6H(NCO)_2$	144/0,4—0,45		А		135
1-*трет*-$C_4H_9C_6H_3(NCO)_2$[a]	138—140/8		А		238
1-*трет*-$C_5H_{11}C_6H_3(NCO)_2$[a]	160—174/0,3		А		239
1-$C_6H_{11}C_6H_3(NCO)_2$	122—123/0,25		А		239
1-$C_8H_{17}C_6H_3(NCO)_2$[a]	236—240/2,6		А		238
1-$C_9H_{19}C_6H_3(NCO)_2$[a]	162—169/3,5		А		238
1-$C_{12}H_{25}C_6H_3(NCO)_2$[a]	138—140/8,0		А		238
$(C_2H_5)_2C_6H_2(NCO)_2$[a]	138—140/11		А		6
(*изо*-$C_3H_7)_2C_6H_2(NCO)_2$[a]	148—160/12		А		6
п-Диизоцианаты (положение 1,4)					
$C_6H_4(NCO)_2$	110—112/12	94—96	А		6
2-$O_2NC_6H_3(NCO)_2$	165—173/4	59—61	А		6
2,5-$Cl_2C_6H_2(NCO)_2$		134—137	А		6
2,6-$Cl_2C_6H_2(NCO)_2$	154—158/16	64—67	А		240
2-CH_3O-(5-Cl)$C_6H_2(NCO)_2$		134	А		6
2-$CH_3OC_6H_3(NCO)_2$		89	А		6
2,5-$(CH_3O)_2C_6H_2(NCO)_2$		180—181	А		6
2,5-$(C_2H_5O)_2C_6H_2(NCO)_2$		128	А		6
$C_6Cl_4(NCO)_2$		117—118	Е	94,3	176
2-$CH_3C_6H_3(NCO)_2$	138—139/15	39	А		6
2-$CF_3C_6H_3(NCO)_2$	103—104/5,0		Б	32	230
2,5-$(CH_3)_2C_6H_2(NCO)_2$	138—143/14		А		6
2,6-$(CH_3)_2C_6H_2(NCO)_2$	155—160/21	53—55	А		241
2-CH_3-(6-Br)$C_6H_2(NCO)_2$	128—134/1,0	46—53	А		241
2,6-$(C_2H_5)_2C_6H_2(NCO)_2$	167—170/27		А		241
$(CH_3)_4C_6H_2(NCO)_2$		113,5—114	А	94	242

[a] Смесь изомеров.

Таблица 5.11

АРОМАТИЧЕСКИЕ ДИИЗОЦИАНАТЫ, ПРОИЗВОДНЫЕ НАФТАЛИНА

Структура	Т. кип., °С/мм рт. ст.	Т. пл. °С	Метод синтеза (см. разд. II)	Выход, %	Литература
1,4-$(OCN)_2C_{10}H_6$		67—70	A		6
1,5-$(OCN)_2C_{10}H_6$		130—132	A		6
2-CH_3-1,5-$(OCN)_2C_{10}H_5$	165—170/1,0	59—60,	A		241
2,6-$(OCN)_2C_{10}H_6$		152—154	A		6
2,7-$(OCN)_2C_{10}H_6$		152—153	A		6
	190—195/12	151—152	A	85	243
—NCO —NCO		132—133	A		6

Таблица 5.12

АРОМАТИЧЕСКИЕ ДИИЗОЦИАНАТЫ, ПРОИЗВОДНЫЕ ДИФЕНИЛА

Структура	Т. кип., °С/мм рт. ст.	Т. пл., °С	Метод синтеза (см. разд. II)	Выход, %	Литература
2,4'-$(OCN)_2C_{12}H_8$	140—150/0,5		A		6
4,4'-$(OCN)_2C_{12}H_8$	150—160/0,5		A		6
		123—125	A	81	182
2-NO_2-4,4'-$(OCN)_2C_{12}H_7$		119—121	A		6
3,3'-$(CH_3)_2$-4,4'-$(OCN)_2C_{12}H_6$	160—170/0,5	68—69	A		6
		71—72	A		182
3,3'-$(CH_2Cl)_2$4,4'-$(OCN)_2C_{12}H_6$		198—200	E	62	179
3,3'-$(CH_3O)_2$-4,4'-$(OCN)_2C_{12}H_6$	200—210/0,5	121—122	A		6,182

Таблица 5.13

АРОМАТИЧЕСКИЕ ДИИЗОЦИАНАТЫ, ПРОИЗВОДНЫЕ ДИ- И ТРИФЕНИЛАЛКАНОВ

Структура	Т. кип., °С/мм рт. ст.	Т. пл., °С	Метод синтеза (см. разд. II)	Выход, %	Литература
2,2'-$(OCN)_2C_{13}H_{10}$	142/0,5	46	A	>90	244
2,4'-$(OCN)_2C_{13}H_{10}$	152/0,5	35	A	>90	244
4,4'-$(OCN)_2C_{13}H_{10}$	160,5/0,5	40	A	>90	244
3,3'-$(Cl)_2$-4,4'-$(OCN)_2C_{13}H_8$			A		182
3,3'-$(Br)_2$-4,4'-$(OCN)_2C_{13}H_8$	195—205/1,0		E		245
2,2',3,3',5,5',6,6'-$(Cl)_8$-4,4'-$(OCN)_2C_{13}H_2$	Масло		E		176
3-(CH_3)-4,4'-$(OCN)_2C_{13}H_9$	190/1,0		E		174
3-(CH_3O)-4,4'-$(OCN)_2C_{13}H_9$	192/0,8		A	86	182
3,5-$(CH_3)_2$-4,4'-$(OCN)_2C_{13}H_8$	223—230/1,0		A		241
2,2'-$(CH_3)_2$-4,4'-$(OCN)_2C_{13}H_8$	208—211/5,0	65—67	A		6
3,3'-$(CH_3)_2$-4,4'-$(OCN)_2C_{13}H_8$	187—189/1,0		A	87,8	182

Продолжение табл. 5.13

Структура	Т. кип., °С/мм рт. ст.	Т. пл., °С	Метод синтеза (см. разд. II)	Выход, %	Литература
2,4,6-$(CH_3)_3$-3,4′-$(OCN)_2C_{13}H_7$	235—252/1,0	78—83	А		241
2,2′,5,5′-$(CH_3)_4$-4,4′-$(OCN)_2C_{13}H_6$	200—240/1,2	127,6	А		6
3,3′-$(CH_3)_2$-5,5′-(*трет*-$C_4H_9)_2$-4,4′-$(OCN)_2C_{13}H_6$	200—205/0,5	150—152	А		252
3,5-$(C_2H_5)_2$-4,4′-$(OCN)_2C_{13}H_8$	222—230/9,0		А		241
3,3′-$(CH_3O)_2$-4,4′-$(OCN)_2C_{13}H_8$		97—98	А		6
	202/0,8	104	А	67	182
4,4′-$(CH_3O)_2$-3,3′-$(OCN)_2C_{13}H_8$		90—93	А		6
3,3′-$(C_2H_5O)_2$-4,4′-$(OCN)_2C_{13}H_8$		121—123,5	А		246
4,4′-$(C_2H_5O)_2$-3,3′-$(OCN)_2C_{13}H_8$		74	А		6
6,6′-$(C_2H_5O)_2$-3,3′-$(OCN)_2C_{13}H_8$		125—130	А		246
2,2′-$(CH_3)_2$-5,5′-$(CH_3O)_2$-4,4′-$(OCN)_2C_{13}H_6$		128—129	А		6
3,3′,5,5′-$(C_2H_5)_4$-4,4′-$(OCN)_2C_{13}H_6$	185—190/0,2		А		247
3,3′,5,5′-(*изо*-$C_3H_7)_4$-4,4′-$(OCN)_2C_{13}H_6$	187—191/0,1	63—67	А		135
OCN—C_6H_4—CH_2—$C_{10}H_6$—NCO		86,0—86,5	Е		174
$(4\text{-}OCNC_6H_4)_2CHCl$	183—193/0,9		Е		179
$(4\text{-}OCNC_6H_4)_2C(CH_3)_2$	212/5,0—6,0	91,5	А		6
$(4\text{-}OCN\text{-}3\text{-}Cl\text{-}C_6H_3)_2C(CH_3)_2$		100—101	А		6
$(4\text{-}OCNC_6H_4)_2C(CF_3)_2$	а				248
$(4\text{-}OCNC_6H_4)_2CHC_6H_{11}$	195—200/0,1		А		6
$(4\text{-}OCNC_6H_4)_2CH(2\text{-}O_2NC_6H_4)$	а		А		6
$(4\text{-}OCNC_6H_4)_2CH(4\text{-}O_2NC_6H_4)$	а		А		6
$[4\text{-}OCN\text{-}2,5\text{-}(CH_3)_2C_6H_2]_2CHC_6H_5$		116—118	А		6
OCN—C_6H_4—CH_2CH_2—C_6H_4—NCO	223—227/20		А		6
		89-	А		249
		92,0—92,5	А		247
OCN—C_6H_4—CH=CH—C_6H_4—NCO [б]		149	А	82	250
OCN—C_6H_4—CF=CF—C_6H_4—NCO		148—150	Б		251

[а] Данные о физических свойствах отсутствуют.
[б] *транс*-Изомер.

Таблица 5.14

АРОМАТИЧЕСКИЕ ДИИЗОЦИАНАТЫ, ПРОИЗВОДНЫЕ ПОЛИЯДЕРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Структура	Т. кип., °С/мм рт. ст.	Т. пл., °С	Метод синтеза (см. разд. II)	Литература
OCN … NCO (полиядерная структура)	—	133	А	6

Продолжение табл. 5.14

Структура	Т. кип., °С/мм рт. ст.	Т. пл., °С	Метод синтеза (см. разд. II)	Литература
O, NCO, OCN, O		250—252	A	6
NCO, OCN		234	A	6
OCN, NCO		274	A	6
OCN, CH_3, CH_3, CH_3, NCO		90—93	A	253
NCO, CH_3, CH_3, CH_3, CH_3, NCO, CH_3	168/0,2		A	253

Таблица 5.15

ДРУГИЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ ДИИЗОЦИАНАТЫ

Структура	Т. кип., °С/мм рт. ст.	Т. пл., °С	Метод синтеза (см. разд. II)	Выход, %	Литература
2-$OCNC_6H_4OC_6H_4NCO$-4		60—62	А		6
4-$OCNC_6H_4OC_6H_4NCO$-4	196/5,0	66—68	А		6
$C_6Cl_5OC_6H_3(NCO)_2$-2,4	175—190/0,1 [a]	106—110	А		254
2,4,6-$Br_3C_6H_2OC_6H_3(NCO)_2$-2,4		96—98	А		254
4-$OCNC_6H_4O(CH_2)_2OC_6H_4NCO$-4	б		А		6
4-$OCNC_6H_4O(CH_2)_3OC_6H_4NCO$-4		103—105	А	70	255
4-$OCNC_6H_4O(CH_2)_2O(CH_2)_2OC_6H_4NCO$-4	б		А	70	6
3-$OCNC_6H_4$—CO—C_6H_4NCO-3		118—120	А		6
3-OCN(4-CH_3)$C_6H_3N=C=NC_6H_3$(4-CH_3)NCO-3		113—115	Д		256
3-OCN(4-CH_3)$C_6H_3NHCONHC_6H_3$(4-CH_3)NCO-3		241—245	Е		257
OCN—$C_6H_2(C_2H_5)_2$—CH_2—$C_6H_2(C_2H_5)_2$—N=C=N—$C_6H_2(C_2H_5)_2$—CH_2—$C_6H_2(C_2H_5)_2$—NCO		88—90	Д		258
4-$OCNC_6H_4$—$N(CH_3)COO(CH_2)_3NCO$	166/0,8		А		221
4-$OCNC_6H_4$—$N(CH_3)COOC_6H_4NCO$-4		85	А		221
[4-$OCNC_6H_4$—$N(CH_3)COOCH_2]_2$		97	А		221
4-$OCNC_6H_4N$—NC_6H_4NCO-(4)		158—161	А		6
		163	А	80	259
4-$OCNC_6H_4N=NC_6H_3$(3-CH_3)NCO-4		123—125	А		6
OCN—C_6H_4—N=N—$C_{10}H_6$—NCO		177—178	А		6
4-$OCNC_6H_4O$—$COOC_6H_4NCO$-4		110—118	А	52	260
2-$OCNC_6H_4SC_6H_4NCO$-4		73—74	А		6
4-$OCNC_6H_4SC_6H_4NCO$-4	175/1,0		Е		173
4-OCN(3-CH_3O)$C_6H_3CH_2SCH_2C_6H_3$(3-CH_3O)NCO-4	б		А		6
[3-OCN(4-CH_3O)$C_6H_3SCH_2]_2$		118	А		6
4-$OCNC_6H_4$—S—S—C_6H_4NCO-4		58—60	А		6
[3-OCN(6-CH_3)$C_6H_3S]_2$		77—78	А		6
[2-OCN(5-CH_3)$C_6H_3S]_2$		74—76	А		6
[3-OCN(4-CH_3)$C_6H_3S]_2$		88	А		6
[3-OCN(4-CH_3O)$C_6H_3S]_2$		66—67	А		6
[4-OCN(3-CH_3O)$C_6H_3S]_2$		101	А		6
4-$OCNC_6H_4SO_2C_6H_4NCO$-4		154	А		6

Продолжение табл. 5.15

Структура	Т. кип., °С/мм рт. ст.	Т. пл., °С	Метод синтеза (см. разд. II)	Выход, %	Литература
$3\text{-}OCNC_6H_4SO_2C_6H_4NCO\text{-}3$		126—129	A	40—50	261
$3\text{-}OCN(4\text{-}Cl)C_6H_3SO_2C_6H_3(4\text{-}Cl)NCO\text{-}3$		149—150	A	68	261
$3\text{-}OCN(4\text{-}CH_3)C_6H_3SO_2C_6H_3(4\text{-}CH_3)NCO\text{-}3$		132—134	A	77	261
$3\text{-}OCN(4\text{-}CH_3O)C_6H_3SO_2C_6H_3(4\text{-}CH_3O)NCO\text{-}3$		165	A		6
$4\text{-}CH_3C_6H_4SO_2C_6H_3(NCO)_2\text{-}2,4$		180 [в]	A		6
$3\text{-}OCN(4\text{-}\textit{трет}\text{-}C_4H_9)C_6H_3SO_2C_6H_3(4\text{-}\textit{трет}\text{-}C_4H_9)NCO\text{-}3$		120	A	73	261
$3\text{-}OCN(4\text{-}CH_3)C_6H_5SO_2OC_6H_4NCO\text{-}4$		67,5	A		6
$3\text{-}OCN(4\text{-}CH_3O)C_6H_3SO_2OC_6H_4NCO\text{-}4$		104—106	A		6
$4\text{-}OCN(3\text{-}CH_3O)C_6H_3CH_2SO_2CH_2C_6H_3(3\text{-}CH_3O)NCO\text{-}4$	б		A		6
$[3\text{-}OCN(4\text{-}CH_3O)C_6H_3SO_2CH_2]_2$		265—267	A		6
$3\text{-}OCN(4\text{-}CH_3)C_6H_3SO_2NHC_6H_3(4\text{-}CH_3)NCO\text{-}3$		191—196	A		6
$(4\text{-}OCNC_6H_4SO_2NHCH_2)_2$		178 [в]	A		6
$[3\text{-}OCN(4\text{-}CH_3O)C_6H_3SO_2NHCH_2]_2$		192	A		6
$ClPO[OC_6H_4NCO\text{-}4]_2$	б		A		262
$C_6H_5CH{=}CHPO[OC_6H_3(4\text{-}CH_3)NCO\text{-}3]_2$	б		A	72	262, 263
$C_6H_5OPO(OC_6H_4NCO\text{-}4)_2$	б		A	97	262
$CH_3PS[O-C_6H_3(4\text{-}CH_3)NCO\text{-}3]_2$	б		A		262
$(CH_3)_2Si[O-C_6H_3(2\text{-}CH_3)NCO\text{-}4]_2$	б		A	93	262
$4\text{-}OCNC_6H_4Si(CH_3)_2OSi(CH_3)_2C_6H_4NCO\text{-}4$	149—151/0,09		A	70	264
$3\text{-}OCNC_6H_4CH\langle(OCH_2)_2C(CH_2O)_2\rangle CHC_6H_4NCO\text{-}3$		89—90	A		265
$2\text{-}OCN(6\text{-}Cl)C_6H_3CH\langle(OCH_2)_2C(CH_2O)_2\rangle CHC_6H_3(6\text{-}Cl)NCO\text{-}2$		240—242	A		265
$3\text{-}OCN(6\text{-}Cl)C_6H_3CH\langle(OCH_2)_2C(CH_2O)_2\rangle CHC_6H_3(6\text{-}Cl)NCO\text{-}3$		141	A		265

[а] Вакуум-возгонка.
[б] Данные о физических свойствах отсутствуют.
[в] Температура размягчения.

Таблица 5.16

ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ ДИИЗОЦИАНАТЫ

Структура	Т. кип., °С/мм рт. ст.	Т. пл., °С	Метод синтеза (см. разд. II)	Выход, %	Литература
Cl—C_6H_3(NCO)—N<(C=O)₂>N—C_6H_3(NCO)—Cl		172—174	Д		8
CH_3—C_6H_3(NCO)—N<(C=O)₂>N—C_6H_3(NCO)—CH_3		165—166	Д		266
CH_3O—C_6H_3(NCO)—N<(C=O)₂>N—C_6H_3(NCO)—OCH_3		197	Д		8
C_6H_5O—C_6H_3(NCO)—N<(C=O)₂>N—C_6H_3(NCO)—OC_6H_5		179—181	Д		8
OCN—C(CH_3)₂—CH_2—C_6H_4—N<(C=O)₂>N—C_6H_4—CH_2—C(CH_3)₂—NCO		168—169	Д		8
$OCNCH_2$—(тетрагидрофуран, O)—CH_2NCO	76,2—77,5/0,01		A		267
OCN, NCO — дибензофуран (O)		164	A		268
OCN, NCO — карбазол (N—H)		201—202	A		269
OCN—, —NCO — N-этилкарбазол (N—C_2H_5)		122—123	A		6
OCN—, —NCO — карбазол (N—H), Cl, Cl		260—264	A		269
OCN, NCO — дибензотиофендиоксид (SO_2)		288—290	A		6
OCN, NCO — (CH_2, SO_2)		166—168	A		6
		173—175	A	58,5	182

Таблица 5.17

БОРСОДЕРЖАЩИЕ ДИИЗОЦИАНАТЫ

Структура	Т. кип., °С/мм рт. ст.	Метод синтеза (см. разд. II)	Литература
$C_6H_5B(NCO)_2$	55/0,4	Г	270
н-$C_4H_9OB(NCO)_2$	45/0,35	Г	270
$(CH_3)_2NB(NCO)_2$	а		271
$(C_2H_5)_2NB(NCO)_2$	а		271
$B_{10}H_{10}[C(NCO)]_2$	Масло	Е	272

[а] Имеются только спектральные данные.

Таблица 5.18

КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИЕ ДИИЗОЦИАНАТЫ

Структура	Т. кип., °С/мм рт. ст.	Т. пл., °С	Метод синтеза (см. разд. II)	Выход, %	Литература
$(CH_3)_2Si(NCO)_2$	139,2	—31,2	Г	84	112
	130—132		Д	58	48
	72/70		Г	75	273—275
	134—136		Г	70,2	276, 94
(*н*-$C_4H_9)_2Si(NCO)_2$	96/3,0		Д		276
	100—105/3,0—5,0		Г	79	277
$(C_6H_5)_2Si(NCO)_2$	319	22,9	Г		111
	171/3,0		Д		276
$(C_2H_5O)_2Si(NCO)_2$	175		Г		111
	171		Д		276
$(C_6H_5O)_2Si(NCO)_2$	172,5/10		Г		273, 274
$OCN(CH_3)_2Si-Si(CH_3)_2NCO$	105,5—105,5/30		Г	54	278
$OCN(C_6H_5)_2Si-Si(C_6H_5)_2NCO$		123—124	Г	84	278

Таблица 5.19

ОЛОВОСОДЕРЖАЩИЕ ДИИЗОЦИАНАТЫ

Структура	Т. пл., °С	Метод синтеза (см. разд. II)	Литература
$(C_4H_9)_2Sn(NCO)_2$	48—51	Г	279
$[(C_4H_9)_2SnO(C_4H_9)_2Sn(NCO)_2]_n$	190—210	В	93
$(C_6H_5)_2Sn(NCO)_2$ [а]		Г	279, 280
$OCN(C_6H_5)_2Sn(\mu\text{-}OH)_2Sn(C_6H_5)_2NCO$ (цикл Sn–OH–Sn–OH)	99—100	Г	279

[а] Выделен в виде 2,2′-бипиридинового комплекса.

Таблица 5.20

ДИИЗОЦИАНАТЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ФОСФОР, МЫШЬЯК И СУРЬМУ

Структура	Т. кип., °С/мм рт. ст.	Метод синтеза (см. разд. II)	Выход, %	Литература
$C_6H_5P(NCO)_2$	119—122/3,0	Д		281
	76—78/0,2—0,25	Д	61	48
$CH_3OP(NCO)_2$	30—35/2,0	Д	41	281
	56/18,0	Д	64,3	48
$C_2H_5OP(NCO)_2$	70/27	Д	51,5	48
$CH_3PO(NCO)_2$	85—87/7,0	Г	53	282
	71/2,0	Г	30	283
$CH_2ClPO(NCO)_2$	80—82/0,9	Г		110
$C_2H_5PO(NCO)_2$	80—81/7,0	Г	39	282
	58—59/0,7	Г		110
изо-$C_3H_7PO(NCO)_2$	60—61/1,0	Г		110
$C_{16}H_{33}PO(NCO)_2$	а	Г		110
$C_6H_5CH_2PO(NCO)_2$	145/1,0—2,0	Г		110
$C_6H_5PO(NCO)_2$	118—122/3,0	Г		110
	113—114/0,75	Г		284
	95—100/0,1	Г		285
	123/2,0	Г		283
$C_4H_9OPO(NCO)_2$	80/3,0	Г		286
$C_6H_5OPO(NCO)_2$	104/2,0	Г	55	286, 287
$(C_6H_5)_3As(NCO)_2$	40 б	В	96	93
$(C_4H_9)_3Sb(NCO)_2$	122/0,2	В		93
(*изо*-$C_4H_9)_3Sb(NCO)_2$	122—124/0,15	В	75	93

а Неочищенный жидкий продукт.
б Температура плавления.

Таблица 5.21

СУЛЬФОНИЛДИИЗОЦИАНАТЫ

Структура	Т. кип., °С/мм рт. ст.	Т. пл., °С	Метод синтеза (см. разд. II)	Выход, %	Литература
$SO_2(NCO)_2$	139		Г	80	188
	40—41/10		В	40	101, 288
$S_2O_5(NCO)_2$	46/0,2	26,8	В	17	288
		26	Г		289
$OCNSO_2(CH_2)_4SO_2NCO$		60—63	А	57	50
$OCNSO_2(CH_2)_5SO_2NCO$	200/0,1		А	60,2	50
$OCNSO_2(CH_2)_6SO_2NCO$	95—110/0,5		В	67	290
3-$OCNC_6H_4SO_2NCO$	135—136/1,1		А	64,3	42
4-$OCNC_6H_4SO_2NCO$	120/0,4	40—44	А	45,7	42
	108—109/0,15	42,5	А	86,7	50
3-$OCNSO_2C_6H_4SO_2NCO$		70—73	В	29	290
3-$OCNSO_2(6\text{-}CH_3)C_6H_3SO_2NCO$	171—175/1,8		А	38,8	42
SO_2NCO $OCNSO_2$		185—190	А	54	50

важных в практическом отношении диизоцианатов, из рассмотрения исключаются.

Залогом перспективности дальнейшего развития исследований в области изоцианатов, история которых в настоящее время исчисляется лишь четвертью столетия, являются как промышленное внедрение многочисленных новых диизоцианатов, которые производятся сейчас в опытных масштабах, так и постоянный поиск новых способов получения и областей применения соединений этого класса органических соединений.

II. МЕТОДЫ СИНТЕЗА ДИИЗОЦИАНАТОВ

Из многочисленных методов синтеза изоцианатов только один метод — фосгенирование аминов — нашел применение в промышленности. В лабораторной практике для получения изоцианатов используют также перегруппировки Курциуса, Лоссена и Гофмана. Особенно часто такими перегруппировками пользуются в тех случаях, когда соответствующие амины труднодоступны или в присутствии фосгена разлагаются. В литературе описано термическое разложение «скрытых» изоцианатов, а также «обменные» реакции, применяющиеся для синтеза низкокипящих моноизоцианатов. Металлоорганические изоцианаты получают классической реакцией галогенида или сульфата с цианатной солью; применяя изоциановую кислоту, образующуюся при пиролизе циануровой кислоты или уретанов, можно осуществить прямой синтез изоцианатов на основе активированных олефинов. Нитросоединения и амины превращаются в изоцианаты в результате взаимодействия с окисью углерода в присутствии катализаторов.

Так как основной способ производства изоцианатов основан на фосгенировании, этому процессу будет уделено наибольшее внимание. Экспериментальные методики приведены в разд. II,Ж.

А. Фосгенирование аминов, сульфаминов, мочевин и карбаматов

Впервые в 1884 г. Хентшель [2] получил изоцианат фосгенированием амина или его соли. Для этого раствор диамина в инертном растворителе приливали к избытку раствора фосгена в том же растворителе при температуре ниже 20 °С (основной метод фосгенирования). Получалась кашеподобная масса, содержащая дикарбамоилхлориды (**1**) и дихлоргидраты диамина (**2**). При нагревании при 50—70 °С **1** дегидрохлорируется до диизоцианата (**3**). Последующее нагревание при температурах выше 100 °С в присутствии избытка фосгена способствует медленному превращению соединения **2** в **3**.

Реакция фосгенирования диаминов

$$H_2N-R-NH_2 + COCl_2 \longrightarrow \underset{\mathbf{1}}{Cl-\underset{\displaystyle O}{\overset{}{\underset{\|}{C}}}-NH-R-NH-\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{C}}-Cl} + \underset{\mathbf{2}}{HCl\cdot H_2N-R-NH_2\cdot HCl}$$

$$\left.\begin{array}{l}\mathbf{1}\xrightarrow[\Delta]{-2HCl}\\ \mathbf{2}\xrightarrow{+COCl_2}\end{array}\right]\longrightarrow \underset{\mathbf{3}}{OCN-R-NCO}$$

Согласно другому способу, диамин обрабатывают хлористым водородом или двуокисью углерода, получая дихлоргидрат или дикарбаминовую кислоту соответственно, которые фосгенируют при температурах выше 100 °С. Недостатком последнего способа является то, что газообразный фосген

очень медленно реагирует с твердыми солями диамина. Сравнительно быстро реакция идет с хлоргидратами менее основных ароматических диаминов; дихлоргидраты же алифатических диаминов очень медленно превращаются в диизоцианаты. Побочными продуктами, особенно при проведении реакции в высококипящих растворителях, являются ω-хлоралкиленизоцианаты (**4**). По данным Зифкена [6], соединения **4** образуются через промежуточные имидоилдихлориды

$$\text{OCNRNCO} \longrightarrow \text{OCNRNCCl}_2 \longrightarrow \underset{\mathbf{4}}{\text{OCNRCl}} + \text{ClCN}.$$

Поскольку хлоризоцианаты как монофункциональные вещества могут обрывать растущую полимерную цепь, их необходимо со всей тщательностью удалять из диизоцианатов; часто для этого необходима фракционная перегонка. Таким образом, выигрыш в скорости фосгенирования, достигаемый повышением температуры, в заметной степени нивелируется образованием трудно отделяемых примесей.

Фосгенирование, как правило, проводят в таких растворителях, как бензол, толуол, ксилол, хлорбензол, *о*-дихлорбензол и 1,2,4-трихлорбензол. В отдельных случаях применяются и более полярные растворители: этилацетат, диметилсульфон, диоксан, нитробензол. Такие высокополярные растворители, как диметилсульфоксид и N,N-диметилформамид, сами реагируют с фосгеном, что исключает возможность их использования в реакциях фосгенирования.

Реакция хлоргидратов аминов с фосгеном катализируется третичными аминами [20], галогенидами металлов [21] и трехфтористым бором [22]. При использовании таких катализаторов, однако, необходимо иметь в виду, что в их присутствии ускоряется также циклотримеризация изоцианатов. Имеются данные [23], что катализатором реакции ароматических аминов с фосгеном является тетраметилмочевина.

На фосгенирование аминов взято много патентов; запатентованы, в частности, различные варианты непрерывного процесса и синтеза изоцианатов под давлением. С большой скоростью идут парофазные реакции при высоких температурах [24], однако в таких жестких условиях идут также побочные реакции.

Вместо фосгена для превращения первичных аминов в соответствующие изоцианаты применяют трихлорметилхлорформиат [25] и другие производные фосгена.

По экономическим соображениям практический интерес в основном представляют лишь диизоцианаты на основе легкодоступных недорогих диаминов. Например, только два ароматических диизоцианата используют в производстве полиуретанов, один из них на основе диаминотолуола, полученного нитрованием толуола с последующим восстановлением, а другой — на основе диаминодифенилметана, продукта конденсации анилина и формальдегида. При нитровании толуола образуется смесь 2,4- и 2,6-изомеров динитротолуола [(**5**) и (**6**)], поэтому коммерческий препарат толуилендиизоцианата (ТДИ) представляет собой перегнанную смесь указанных изомеров в соотношении 80:20 или 65:35. Выпускаются также чистый 2,4-изомер и неочищенные смеси обоих составов.

Ниже приведена схема синтеза ТДИ (**7**, **8**) [26]

$$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 \xrightarrow{\text{HNO}_3} \underset{\mathbf{5}}{\text{2,4-(NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_3} + \underset{\mathbf{6}}{\text{2,6-(NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_3} \xrightarrow[\text{2) COCl}_2]{\text{1) восстановление}}$$

7 8

Различная реакционная способность двух изоцианатных групп в 7 делает этот диизоцианат очень ценным сырьем для получения преполимеров. Однако в производстве полиуретановых волокон спандекс эта особенность 7 — скорее недостаток.

Другим важным в практическом отношении ароматическим диизоцианатом является дифенилметандиизоцианат (МДИ). Диаминодифенилметан — исходное вещество для его синтеза — получают регулируемой конденсацией анилина и формальдегида в присутствии кислоты. Кроме диамина, образуются также олигомерные полиамины

$n = 1, 2, 3, 4, 5, \cdots$

9 10

11

Продажный диизоцианат содержит в небольших количествах 2,2'-изомер (9) и в количестве до 10% 2,4'-изомер (10). Для получения волокон с высокими физико-механическими характеристиками необходимо использовать чистый МДИ, содержащий 98% 4,4'-изомера (11). Очистка изомерных диаминов описана в патентной литературе [27]. Неперегнанные полиизоцианаты применяются в производстве жестких пенополиуретанов.

Диаминодифенилы (бензидины) — исходное сырье в производстве диизоцианатов третьего типа. Фосгенированием соответствующих производных бензидина получают, например, дианизидин- и толидиндиизоцианат

12

Фосгенированием гидразобензолов можно синтезировать соответствующие бензидиндиизоцианаты [28].

Толидиндиизоцианат (**12**) находит применение в производстве высококачественных эластомеров [29]. В синтезе эластомеров используют 1,5-нафталиндиизоцианат, однако его выпуск ограничен.

Полиуретаны на основе ароматических диизоцианатов на воздухе под действием света медленно окисляются. Окисление сопровождается изменением окраски, что во многих случаях нежелательно.

Исследована возможность повышения цветостойкости полиуретанов использованием в их синтезе алифатических диизоцианатов и, в частности, гексаметилендиизоцианата, который получается из легкодоступного гексаметилендиамина. Недостатком этого диизоцианата является низкая температура кипения. Гексаметилендиизоцианат токсичен, поэтому при работе с ним нужно соблюдать необходимые меры по технике безопасности (см. разд. VI).

При рассмотрении других способов синтеза алифатических диизоцианатов необходимо не упускать из виду вопрос о цене исходного первичного алифатического диамина. Описаны различные варианты получения аминов восстановлением нитрилов. Так, окислительным аммонолизом ксилолов синтезируют фталонитрилы, которые при гидрировании и фосгенировании [30] превращаются в ксилилендиизоцианаты (КДИ) (**13**).

CH_3, CH_3 → CN, CN ↓ CH_2NH_2, CH_2NH_2 → CH_2NCO, CH_2NCO

13

Другим способом синтеза является димеризация акрилонитрила с последующим восстановлением и фосгенированием, однако получающийся диизоцианат имеет те же недостатки, что и ГМДИ [31].

Синтезированы диизоцианаты из алифатических диаминов, производных изофорона (причем исходные амины также получают восстановлением нитрилов) [32, 33].

$HOOC{-}C(CH_3)_2CH_2CH(CH_3)CH_2COOH$ ← 1) H_2, 2) HNO_3 ← O (изофорон) —HCN→ O, CN

↓ 3 стадии; ↓ H_2, NH_3

$OCNCH_2C(CH_3)_2CH_2CH(CH_3)CH_2CH_2NCO$; NCO, CH_2NCO ←$COCl_2$— NH_2, CH_2NH_2

В одной из новых работ [34] описан способ синтеза изоцианатов непосредственно восстановлением нитрилов в присутствии фосгена

$$RCN + H_2 + COCl_2 \longrightarrow RCH{=}NCOCl \xrightarrow[-HCl]{H_2} RCH_2NCO$$

Для получения аминов из ненасыщенных соединений была использована реакция Риттера. Так, Бортник [35] синтезировал *п*-ментан-1,8-диизоцианат фосгенированием амина, полученного взаимодействием диолефина с цианистым водородом:

HCN / H_2SO_4 → NHCHO, NHCHO → NH_2, NH_2; $COCl_2$ → NCO, NCO

п-Ментан-1,8-диизоцианат может быть также получен непосредственно из *бис*-N-хлорамида [36].

Фосгенирование эфиров лизина (**14**) положено в основу синтеза алифатических диизоцианатов (**15**) [37]

$$\underset{\mathbf{14}}{H_2N(CH_2)_4CH(COOR)NH_2} + COCl_2 \longrightarrow \underset{\mathbf{15}}{OCN(CH_2)_4CH(COOR)NCO}$$

Лизин получают ферментативным гидролизом.

Бразертон с сотр. [38, 39] использовал для получения диизоцианатов этаноламин. Например, при этерификации малеинового ангидрида и солянокислого этаноламина образуется соответствующий дихлоргидрат диаминодиэфира (**16**), фосгенированием которого получают диизоцианат **17**. Круг диизоцианатов удается значительно расширить, используя **17** в реакции с некоторыми диенами. Например, при взаимодействии **17** с бутадиеном получается диизоцианат **18**:

$$\text{(малеиновый ангидрид)} + 2HOCH_2CH_2NH_2{\cdot}HCl \longrightarrow \underset{\mathbf{16}}{CH(COOCH_2CH_2NH_2{\cdot}HCl){=}CH(COOCH_2CH_2NH_2{\cdot}HCl)}$$

$$\mathbf{16} \xrightarrow{COCl_2} \underset{\mathbf{17}}{CH(COOCH_2CH_2NCO){=}CH(COOCH_2CH_2NCO)}$$

$$\mathbf{17} + \text{бутадиен} \longrightarrow \underset{\mathbf{18}}{C_6H_8(COOCH_2CH_2NCO)_2}$$

Солянокислый этаноламин реагирует с фосгеном с образованием 2,2'-диизоцианатодиэтилкарбоната (**19**) [38]

$$2HOCH_2CH_2NH_2 \cdot HCl + COCl_2 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow HCl \cdot H_2NCH_2CH_2O-\underset{\underset{O}{\parallel}}{C}-OCH_2CH_2NH_2 \cdot HCl \xrightarrow{COCl_2}$$

$$\longrightarrow OCNCH_2CH_2O-\underset{\underset{O}{\parallel}}{C}-OCH_2CH_2NCO$$

19

Изоцианаты синтезируют также фосгенированием N,N'-дизамещенных мочевин. Этот способ очень важен для получения этилен- и триметилендиизоцианата, которые нельзя синтезировать прямым фосгенированием соответствующих алифатических диаминов.

Диалкилмочевины могут реагировать с фосгеном по кислороду или азоту. Как было установлено [40, 41], в случае замещенных мочевин с первичными алкильными группами атака преимущественно идет по атому азота. Например, при взаимодействии этиленмочевины (**20**) с фосгеном образуется N-карбонилхлорид (**21**), который дегидрохлорируется особенно легко в присутствии акцептора хлористого водорода, давая этилендиизоцианат (**22**) с хорошим выходом:

$$\mathbf{20} + COCl_2 \longrightarrow \mathbf{21} \xrightarrow{-HCl} OCNCH_2CH_2NCO\ (\mathbf{22})$$

Некоторые изоцианатобензолсульфонилпроизводные изоцианатов можно получить фосгенированием соответствующих бисалкилмочевин. Фосгенированием бисалкилмочевины (**23**) синтезируют аналог ТДИ (**24**) [42]

$$\underset{\mathbf{23}}{CH_3C_6H_3(SO_2NHCONHC_4H_9)_2} + 2COCl_2 \longrightarrow \underset{\mathbf{24}}{CH_3C_6H_3(SO_2NCO)_2} + 2C_4H_9NCO$$

Опубликован обзор, посвященный синтезу изоцианатов и диизоцианатов из сульфонамидов и мочевин [43].

Изоцианаты получают также фосгенированием ряда других соединений. Описанные в основном на примере монофункциональных веществ, эти реакции могут быть использованы и для бифункциональных соединений.

В результате фосгенирования азиридинов в присутствии триэтиламина как акцептора хлористого водорода с весьма хорошим выходом образуются 2-хлоралкилизоцианаты. Так, например, при взаимодействии этиленимина с фосгеном в присутствии триэтиламина 2-хлорэтилизоцианат (**25**) получается с выходом 53% [44].

$$\text{азиридин (NH)} + COCl_2 \xrightarrow{(C_2H_5)_3N} ClCH_2CH_2NCO\ (\mathbf{25})$$

В литературе описан синтез ацил- и сульфонилизоцианатов фосгенированием амидов и сульфонамидов [45]. Однако, поскольку амиды реаги-

руют с фосгеном обычно по кислороду с образованием имидоилхлоридов [46], синтез ацилизоцианатов таким способом нужно проводить с тщательным соблюдением условий реакции. Ацилизоцианаты лучше получать взаимодействием первичных амидов с хлорангидридом щавелевой кислоты [47] или хлорангидридов карбоновых кислот с изоциановой кислотой в присутствии пиридина [48]

$$RCONH_2 + COCl_2 \longrightarrow RCONCO + 2HCl,$$

$$RCONH_2 + (COCl)_2 \longrightarrow RCONCO + CO + 2HCl,$$

$$RCOCl + HNCO \longrightarrow RCONCO + HCl.$$

Если вместо амидов использовать сульфонамиды, получаются сульфонилизоцианаты, но поскольку эта реакция идет с низкой скоростью, ее необходимо проводить при высоких температурах [49] или при сравнительно низких температурах в присутствии алкил- или арилизоцианата как катализатора [42]

$$RSO_2NH_2 + COCl_2 \xrightarrow{R'NCO} RSO_2NCO + 2HCl.$$

Аналогично можно получить дифункциональные сульфонилизоцианаты.

При фосгенировании сульфониламида (**26**) в растворе нитробензола без катализатора образуется 4-изоцианатобензолсульфонилизоцианат (**27**) [50]

$$H_2N{-}C_6H_4{-}SO_2NH_2 + COCl_2 \xrightarrow{C_6H_5NO_2} OCN{-}C_6H_4{-}SO_2NCO$$

26 **27**

Введение в полиуретаны остатков диизоцианата (**27**) нарушает обычный механизм окисления, характерный для ароматических полиуретанов, что обусловливает образование более светостойких полимеров [51]. Кроме того, сульфонилсодержащие ароматические полиуретаны с кислым атомом водорода в —SO_2NHCO-группе дают соли с аммиаком, аминами и щелочами и благодаря этому растворяются в разбавленных основаниях [52].

Описано также высокотемпературное фосгенирование карбаматов и мочевин [53, 54]. Хорошо известно, что при высоких температурах карбаматы и мочевины диссоциируют, следовательно, эти реакции идут через стадию диссоциации. В присутствии каталитических количеств ДМФА карбаматы фосгенируются при более низких температурах, вероятно, уже по иному механизму [55]. Хлороформамидинийхлорид, образующийся из ДМФА и фосгена, реагирует с енольной формой карбамата с образованием хлорформамидата (**28**)

$$RNHCOOR' \rightleftarrows RN{=}C(OH){-}OR' + [ClCH{=}\overset{+}{N}(CH_3)_2]Cl^- \longrightarrow$$

$$\longrightarrow RN{=}C(Cl){-}OR' \xrightarrow{\Delta} RNCO + R'Cl$$

28

При термораспаде **28** получаются изоцианаты и алкил- или арилгалогениды [56]. ДМФА также катализирует фосгенирование ангидрида изатовой кислоты (**29**) до 2-изоцианатобензоилхлорида (**30**) [57]

$$\mathbf{29} \xrightarrow[\text{ДМФА}]{COCl_2} \mathbf{30}\ (2\text{-}OCN{-}C_6H_4{-}COCl)$$

29 **30**

а ариламиносульфокислот до изоцианатобензолсульфохлоридов [58].

Б. Перегруппировки Курциуса, Гофмана и Лоссена

В лабораторных условиях для синтеза изоцианатов используют перегруппировки, идущие через образование промежуточных ацил- и ароилнитренов. Промежуточный нитрен RCON может получаться при нагревании или фотолизе. Часто реакцию проводят в спирте, выделяя вместо неустойчивых изоцианатов стабильные карбаматы. Ниже приводится общая схема такой реакции.

$$R{-}C({=}O){-}\ddot{N}{-}X \longrightarrow R{-}C({=}O){-}\ddot{N} \longrightarrow RN{=}C{=}O$$

X = N_2 — *Перегруппировка Курциуса*

Cl, Br — *Перегруппировка Гофмана*

OH — *Перегруппировка Лоссена*

$O{-}C({=}O){-}R$

$OSO_2{-}C_6H_4{-}NO_2$

$N(CH_3)_3$

Наиболее часто используется перегруппировка Курциуса [6, 59, 60]. В 1946 г. опубликован обзор, посвященный этой реакции [61] (см. также [19]).

В перегруппировке Курциуса используются азиды карбоновых кислот (**31**), которые образуются при взаимодействии хлорангидридов карбоновых кислот с азидом натрия или при реакции гидразидов карбоновых кислот с азотистой кислотой. Азиды карбоновых кислот получаются in situ в среде инертных органических растворителей, например в бензоле. При осторожном нагревании реакционной смеси азид перегруппировывается с выделением азота до изоцианата

$$RCOCl + NaN_3 \longrightarrow \underset{\mathbf{31}}{RCON_3} \longleftarrow HNO_2 + H_2NNHCOR$$

$$RCON_3 \xrightarrow{-N_2} RNCO$$

Широко используемый в лабораторной практике этот способ не находит применения в промышленности как из-за высокой цены исходных веществ, так и вследствие опасности работы с большими количествами термически малоустойчивых диазидов.

До последнего времени перегруппировку Гофмана также очень редко использовали для синтеза диизоцианатов, которые в этом процессе получаются в водной среде, где они неустойчивы [62]. Эту трудность удалось обойти, применив вместо гипобромита натрия *трет*-бутилгипохлорит. Недавно было предложено [63, 64] использовать для получения нитрена тетраацетат свинца; N-хлорбензамид превращается в фенилизоцианат под действием фтористого калия [65].

Перегруппировка гидроксамовых кислот по Лоссену также редко применяется для получения изоцианатов [66—68]. Например, октаметилендиизоцианат образуется с выходом 50—60% из динатриевой соли дигидроксамовой кислоты, полученной из себациновой кислоты. Бахман и Гольдмахер [69] с помощью перегруппировки Лоссена синтезировали амины из карбо-

новых кислот и нитрометана в полифосфорной кислоте. В качестве растворителя в реакции можно использовать диметилсульфоксид [70]. Диизоцианаты получаются также через промежуточные ацетил- [71] и бензоилгидроксаматы [72]

$$RCONHOCOR' \xrightarrow{NaOH} RCO\bar{N}OCOR' \longrightarrow RNCO + R'COO^-$$

Недостатком процессов, включающих перегруппировку Лоссена, является то, что образующийся изоцианат обычно собирается в водной фазе.

В последние годы разработано несколько новых способов образования нитренов [73—77]. Например, при нагревании триметиламинбензимида (32), полученного алкилированием бензгидразида, образуется фенилизоцианат. Последний тримеризуется под действием выделяющегося триметиламина [74—77].

$$\underset{\mathbf{32}}{C_6H_5CO\overset{-}{N}\overset{+}{N}(CH_3)_3} \xrightarrow{\Delta} (C_6H_5NCO)_3 + N(CH_3)_3$$

Тем не менее 1,8-октаметилендиизоцианат удалось выделить с 60%-ным выходом при термолизе *бис*-(триметиламинсебацимида) [78], при нагревании же 1-метил-1-ацетилимид-2-фенилпирролидина (33) был получен метилизоцианат [74]

$$\underset{\mathbf{33}}{\text{1-}CH_3\text{-1-}(\overset{-}{N}COCH_3)\text{-2-}C_6H_5\text{-пирролидиний}} \xrightarrow{\Delta} CH_3NCO + \underset{\mathbf{34}}{\text{1-}CH_3\text{-2-}C_6H_5\text{-пирролидин}}$$

В ряде работ по фотолитическому образованию ацил- и ароилнитренов приводятся другие данные, подтверждающие образование и перегруппировку таких промежуточных нитренов [79—83].

В. Термическое разложение «скрытых» изоцианатов

«Скрытыми» изоцианатами называют соединения, которые при нагревании дают изоцианаты. Однако, поскольку эти соединения являются продуктами реакций изоцианатов с соответствующими «маскирующими» соединениями, этот способ синтеза не представляет особого интереса.

Карбаматы, продукты присоединения изоцианатов к спиртам в соотношении 1 : 1, распадаются на исходные вещества при нагревании выше 150 °С. Карбаматы фенолов и более кислых спиртов диссоциируют при более низких температурах. Этот способ применяется в синтезе низкокипящих моноизоцианатов из карбонатов и первичных алкиламинов. Например, при взаимодействии циклического карбоната (35) с этиламином образуется этилкарбамат (36), который при осторожном нагревании до 250 °С дает этилизоцианат [6, 84]:

$$\underset{\mathbf{35}}{C_6H_4O_2C{=}O} + C_2H_5NH_2 \longrightarrow \underset{\mathbf{36}}{HO{-}C_6H_4{-}O{-}C(=O){-}NHC_2H_5} \xrightarrow{\Delta} HO{-}C_6H_4{-}OH + C_2H_5NCO\uparrow$$

При получении вторичных и третичных изоцианатов термической диссоциацией N-алкилкарбаматов применяются катализаторы основного характера [85]: первичные изоцианаты в присутствии оснований энергично тримеризуются. Изоцианаты образуются также при нагревании карбаматов с пятиокисью фосфора [86, 87].

Низкокипящие изоцианаты получают также, используя обменные реакции. Так, например, при нагревании толуилендиизоцианата с N-алкилкарбаматами выделяют с хорошим выходом более низкокипящие алкилизоцианаты [88]. Различные моноизоцианаты были синтезированы с помощью аналогично протекающей диссоциации тиокарбаматов [89, 90].

Алкилаллофанаты и алкилтиоаллофанаты (аддукты 2 : 1 изоцианатов со спиртами, меркаптанами, фенолами или тиофенолами) легко распадаются с образованием 2 молей изоцианата [91]. Аллофанаты и тиоаллофанаты (**38**) (X-кислород или сера) получают из соответствующих аллофаноилхлоридов (**37**), продуктов взаимодействия N,N'-диалкилмочевин и фосгена [40].

$$RNHCONHR + COCl_2 \longrightarrow \underset{\mathbf{37}}{RNHCON(COCl)R} + HCl \xrightarrow{R'XH}$$

$$\longrightarrow \underset{\mathbf{38}}{RNHCON(COXR')R} \xrightarrow{\Delta} R'XH + 2RNCO$$

Изоцианаты образуются также при пиролизе монозамещенных мочевин. Так, изобутилизоцианат (**40**) был получен нагреванием изобутилмочевины (**39**) в присутствии трехфтористого бора [92]

$$\underset{\mathbf{39}}{(CH_3)_2CHCH_2NHCONH_2} \xrightarrow{BF_3} \underset{\mathbf{40}}{(CH_3)_2CHCH_2NCO} + H_3NBF_3$$

Для синтеза металлоорганических изоцианатов металлов IV и V групп Штамм [93] использовал мочевину. Например, при сплавлении окиси три-*н*-бутилолова (**41**) с мочевиной при 130—140 °С в течение 1 ч получается с выходом 82% три-*н*-бутилоловоизоцианат (**42**)

$$\underset{\mathbf{41}}{[(C_4H_9)_3Sn]_2O} + H_2NCONH_2 \longrightarrow \underset{\mathbf{42}}{2R_3SnNCO} + 2NH_3 + H_2O$$

Триметилкремнийизоцианат был синтезирован аналогичным способом, исходя из триметилхлорсилана и мочевины [94]. Как правило, синтез изоцианатов из монозамещенных мочевин на практике не применяется.

Значительно большее практическое применение находит способ получения изоцианатов из других замещенных мочевин, которые в отличие от монозамещенных мочевин диссоциируют намного легче. Так, метилизоцианат можно получить из продукта реакции дифенилкарбамоилхлорида с метиламином [6]

$$(C_6H_5)_2NCOCl + CH_3NH_2 \longrightarrow (C_6H_5)_2N-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NHCH_3 \xrightarrow{\Delta} (C_6H_5)_2NH + CH_3NCO$$

Низкокипящие алифатические моноизоцианаты синтезируют нагреванием N,N'-дизамещенных мочевин с дифенилкарбонатом при 200—250 °С [95].

Реакция 1,1'-карбонилдиимидазола (**43**) и первичных аминов приводит к образованию имидазолилзамещенных мочевин (**44**), которые очень легко распадаются до соответствующего изоцианата и имидазола [96]:

$$\underset{\mathbf{43}}{Im-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-Im} + RNH_2 \longrightarrow \underset{\mathbf{44}}{Im-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NHR} + ImH$$

(Im — имидазол-1-ил; ImH — имидазол, изображены структурными формулами)

Замещенная мочевина (44) ($R = C_6H_5$) в хлороформе распадается при 20 °С на 16,1%. Эта реакция позволяет синтезировать изоцианаты в мягких условиях. Например, к раствору 1 моля 1,1'-карбонилдиимидазола добавляют 1 моль первичного амина. При перегонке такой смеси выделяют изоцианат и имидазол. Соответствующее бензимидазольное производное распадается на бензимидазол и изоцианат.

Соединения 45 (R = *n*-толил) можно синтезировать с количественным выходом взаимодействием тозилизоцианата с соответствующим амином [43]. Поскольку арилсульфомочевины — весьма устойчивые соединения, их можно хранить столько времени, сколько это необходимо, а затем путем перегонки получать из них изоцианаты [43]

$$\underset{\mathbf{45}}{RSO_2NHCONHR} \xrightarrow{\Delta} RSO_2NH_2 + R'NCO.$$

Обратное взаимодействие продуктов распада маловероятно, так как с изоцианатами сульфонамиды реагируют очень плохо.

Возможно также получение изоцианатов пиролизом вторичных карбамоилхлоридов, необходимым условием является лишь наличие у атома азота *трет*-алкильной группы. К примеру, 1,4-диизоцианатобутен-2 (46) можно синтезировать нагреванием бискарбамоилхлорида (47) в присутствии хлорного железа [97]

$$ClCH_2CH{=}CHCH_2Cl + 2(CH_3)_3CNH_2 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow (CH_3)_3CNHCH_2CH{=}CHCH_2NHC(CH_3)_3 \xrightarrow{COCl_2}$$

$$\longrightarrow \underset{\mathbf{47}}{(CH_3)_3C\underset{COCl}{N}CH_2CH{=}CHCH_2\underset{COCl}{N}C(CH_3)_3} \xrightarrow[FeCl_3]{\Delta,\ -HCl}$$

$$\longrightarrow \underset{\mathbf{46}}{OCNCH_2CH{=}CHCH_2NCO} + 2(CH_3)_2C{=}CH_2$$

Таким способом был получен также 1,4-диизоцианатобутин-2 [98].

К методам пиролиза относится разложение димерных и тримерных изоцианатов. Здесь опять-таки необходимо подчеркнуть, что такие соединения сами получаются из изоцианатов, поэтому ценность этого способа очень ограниченна. Однако в ряде случаев им пользуются для получения изоцианатов, которые нельзя синтезировать другими способами. Например, N,N',N''-трихлорциануровая кислота (48) в зависимости от условий пиролиза дает хлоризоцианат (49) или карбонилдиизоцианат (50) [99]

$$\underset{\mathbf{48}}{\text{(ClNCO)}_3} \xrightarrow{\Delta} \underset{\mathbf{49}}{3ClNCO} \longrightarrow \underset{\mathbf{50}}{CO(NCO)_2} + NCl_3$$

Карбонилдиизоцианат — соединение малоустойчивое и полимеризуется по механизму 1,4-циклоприсоединения.

Значительно более устойчивым является сульфонилдиизоцианат (52). При нагревании соединения 51, основного продукта реакции хлорциана и трехокиси серы, образуются сульфонилдиизоцианат (52), двуокись серы

и хлор [100, 101]

$$ClCN + SO_3 \longrightarrow ClSO_2NCO$$
51

$$2ClSO_2NCO \xrightarrow{\Delta} SO_2(NCO)_2 + SO_2 + Cl_2.$$
52

Изоцианаты образуются при нагревании различных гетероциклических соединений, однако этот способ не имеет широкого практического использования. Например, нагреванием тиазолиндионов-4,5 (53) на основе тиоамидов и хлорангидрида щавелевой кислоты получают тиоацилизоцианаты (54) и окись углерода [102]. Тиоацилизоцианаты быстро димеризуются с образованием в результате 1,4-циклоприсоединения тиадиазиндионов (55) [102]

$$\mathbf{53} \xrightarrow{-CO} R-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-NCO \longrightarrow \mathbf{55}$$

53 **54** **55**

В аналогичных условиях 3,5-дифенил-1,2,4-оксадиазол (56) и 2,5-дифенил-1,3,4-оксадиазол (57) дают фенилизоцианат и бензонитрил [103]

$$\mathbf{56} \xrightarrow{340^\circ C} RNCO + RCN \xleftarrow{500^\circ C} \mathbf{57}$$

56 **57**

Г. Реакции органических галогенидов и сульфатов с цианатами

Реакции органических галогенидов и сульфатов с солями циановой кислоты представляют интерес в историческом плане, так как первый изоцианат был синтезирован Вюрцем в 1848 г. [1] именно таким способом

$$R_2SO_4 + KNCO \longrightarrow RNCO + K_2SO_4.$$

Этилизоцианат был получен с выходом 95% от теоретического взаимодействием диэтилсульфата с цианатом калия [104]. С высоким выходом изоцианат образуется и при взаимодействии бромистого этила с цианатом калия в диметилсульфоне [105]. Изоцианаты синтезированы также реакцией алкилфосфатов с цианатом калия [106].

При проведении этой реакции в таких сильно полярных растворителях, как ДМФА, происходит интенсивная тримеризация [107]. Если образующийся изоцианат не связывать добавлением соединений, содержащих активные атомы водорода, то выход изоцианата будет очень небольшим. Однако в присутствии спиртов удается синтезировать в ДМФА карбаматы с высоким выходом взаимодействием алкилгалогенидов с цианатом калия [108]. Этим способом можно получать изоцианаты, содержащие серу [109], фосфор [110], кремний [111, 112], германий [113] и бор [114]. Ацилизоцианаты [115] образуются также при взаимодействии хлорангидридов соответствующих карбоновых кислот с цианатом серебра.

Д. Реакции присоединения и обмена

При присоединении изоциановой кислоты и полиизоцианата к олефинам образуется изоцианат, выход которого в зависимости от реакционной способности олефина колеблется от низкого до высокого. Поскольку изоциановая кислота получается пиролизом циануровой кислоты или уретанов, то применять этот метод целесообразно лишь в тех случаях, когда выход изоцианата достаточно большой [116—118].

Гувер и Ротрок [117] показали, что изоциановая кислота присоединяется к активированным олефинам. Так, например, нагреванием смеси изоциановой кислоты и *п*-диизопропенилбензола (**58**) в толуоле в присутствии гидрохинона и тозилата аммония получают смесь продуктов, из которой выделяют моно- и диизоцианаты (**59**) и (**60**).

58 + 2HNCO ⟶ **59** + **60**

В качестве ненасыщенных соединений применяются простые виниловые эфиры [116, 118], изобутилен, изопрен, стирол, α-метилстирол и *м*- и *п*-диизопропенилбензолы [117]. Изоциановая кислота присоединяется также к некоторым альдегидам и кетонам, давая α-оксиизоцианаты [119], и к иминам с образованием α-аминоизоцианатов [120].

С низким выходом изоцианаты образуются при взаимодействии галогенированных ароматических углеводородов с изоциановой кислотой в газовой фазе (450—550 °С) в присутствии хлорида меди(II) на пемзе [121].

Саундерс и Беннет [122] получили смесь изоцианатов и карбамоилхлоридов взаимодействием первичных аминов с изоциановой кислотой и хлористым водородом в газовой фазе

$$RNH_2 + HNCO + HCl \longrightarrow RNCO + NH_4Cl,$$
$$RNCO + HCl \longrightarrow RNHCOCl.$$

Иодистый изоцианат, который легко образуется при взаимодействии цианата серебра и иода [123], присоединяется к различным олефинам, давая α-иодизоцианаты [124]. Описаны механизм реакции и возможности использования ее для синтеза изоцианатов [125]. За ходом реакции можно следить по исчезновению цвета иода. Продолжительность реакции, определяемая, вообще говоря, природой исходного олефина, обычно составляет несколько часов. Присоединение идет стереоспецифически, иод и изоцианатные группы входят в *транс*-положение друг к другу. Например, из *цис*- и *транс*-бутена-2 [126] образуются с 85%-ным выходом *трео*- и *эритро*-3-иод-2-бутилизоцианаты (**61** и **62**) соответственно.

$CH_3(H)C{=}C(H)CH_3$ (*цис*) + INCO ⟶ **61**

$CH_3(H)C{=}C(H)CH_3$ (*транс*) + INCO ⟶ **62**

Изоцианаты получают также с помощью реакций отщепления, идущих через промежуточное состояние четырехцентрового типа. Штаудингер и Хаузер [3], например, показали, что при присоеднении двуокиси углерода к фосфинимидам образуется смесь изоцианатов и карбодиимидов. Последние получаются в результате циклоприсоединения образующихся изоцианатов к исходному фосфинимиду

$$R_3P{=}NR' + CO_2 \longrightarrow \left[\begin{array}{cc} R_3P & NR' \\ O & C{=}O \end{array}\right] \longrightarrow R_3PO + R'NCO$$

$$R_3P{=}NR' + R'NCO \longrightarrow \left[\begin{array}{cc} R_3P & NR' \\ O & C{=}NR' \end{array}\right] \longrightarrow R_3PO + R'N{=}C{=}NR'$$

Удсворт и Эммонс [127, 128] получили карбаматы (**64**) реакцией фосфорамидатного аниона (**63**) с двуокисью углерода. При нагревании до 80 °С соединение **64** (если R — вторичный или третичный алкил) дает с хорошим выходом соответствующий изоцианат

$$\underset{\mathbf{63}}{(C_2H_5O)_2\overset{O\uparrow}{P}\bar{N}R} + CO_2 \longrightarrow \underset{\mathbf{64}}{(C_2H_5O)_2\overset{O\uparrow}{P}{-}NR{-}C({=}O){-}\bar{O}} \longrightarrow RNCO + (C_2H_5O)_2P(=O)O^-$$

Однако при взаимодействии **63** (R = C_6H_5) с двуокисью углерода фенилизоцианат не образуется, так как в такой основной среде легко протекает реакция тримеризации [128].

Фосфоримидаты (**65**) при нагревании до 200 °С дают алкилизоцианат и триалкилфосфат [129]

$$\underset{\mathbf{65}}{ROOC{-}N{=}P(OR')_3} \longrightarrow [ROOC{-}\overset{R'}{N}{-}\overset{O\uparrow}{P}(OR')_2] \longrightarrow R'NCO + RO{-}\overset{O\uparrow}{P}(OR')_2$$

В аналогичных условиях изоцианаты получаются из трихлорфосфазенов и двуокиси углерода [130]. Недостатком способа синтеза присоединением двуокиси углерода к соединениям с двойной связью между атомами фосфора и азота является протекающая побочно реакция образования карбодиимида из изоцианата и исходного соединения.

Описаны также реакции 1,2-циклоприсоединения изоцианатов по двойной связи углерод — азот. Так, например, при нагревании смеси метилимина бензальдегида (**66**) и фенилизоцианата образуется с выходом 90% метилизоцианат; этим путем можно синтезировать многие моиоизоцианаты [131]

$$\underset{\mathbf{66}}{C_6H_5CH{=}NCH_3} + C_6H_5NCO \longrightarrow \left[\begin{array}{cc} C_6H_5CH & NCH_3 \\ C_6H_5N & C{=}O \end{array}\right] \longrightarrow CH_3NCO + C_6H_5CH{=}NC_6H_5$$

Сюда же относится и обменная реакция экзоциклической иминогруппы 3-циклогексил-2-циклогексилимино-4,5-дифенил-4-оксазолина (**67**) с фенилизоцианатом, в результате которой получается циклогексилизоцианат [132]:

$$\underset{\mathbf{67}}{\text{3-}C_6H_{11}\text{-2-}(=NC_6H_{11})\text{-4,5-}(C_6H_5)_2\text{-4-оксазолин}} + C_6H_5NCO \longrightarrow \text{3-}C_6H_{11}\text{-2-}(=NC_6H_5)\text{-4,5-}(C_6H_5)_2\text{-4-оксазолин} + C_6H_{11}NCO$$

Интересные возможности для синтеза изоцианатов открываются при использовании «обменных» реакций гетерокумуленов. В 1959 г. Кейз [133] получил фенилизоцианат нагреванием фенилизоцианата с α-нафтилизоцианатом. Эта реакция, по-видимому, идет через промежуточное равновесное состояние

$$RNCO + R'NCS \rightleftharpoons \left[\begin{array}{c} O \\ \| \\ RN\diagup\diagdown NR' \\ \diagdown\diagup \\ \| \\ S \end{array}\right] \rightleftharpoons RNCS + R'NCO\uparrow$$

Равновесие сдвигается путем непрерывного удаления наиболее низкокипящего компонента из сферы реакции. В качестве исходного высококипящего изоцианата можно использовать ТДИ. При нагревании последнего с аллилизотиоцианатом образуется аллилизоцианат [134].

Нейман и Фишер [135] с помощью обменной реакции карбодиимидов и изоцианатов получили низкокипящие изоцианаты; Клеменс и др. [136] показали, что в аналогичную реакцию с изоцианатами при нагревании вступают сульфодиимиды. Изоцианаты можно синтезировать также взаимодействием тозилизоцианата с карбодиимидами [137].

Е. Другие способы синтеза изоцианатов

Изоцианаты получают окислением изоцианидов (изонитрилов) окисью ртути [138], диметилсульфоксидом [139, 140], N-окисью пиридина [141], окислами нитрилов [142] и озоном. Изоцианаты образуются также при окислении изотиоцианатов окисью ртути [144]

$$RNC + [X] \longrightarrow RNCO,$$

$$RNCS + HgO \longrightarrow RNCO + HgS,$$

$$X = HgO,\quad (CH_3)_2SO,\quad C_5H_5NO,\quad RC \equiv N \rightarrow O,\quad O_3.$$

Из изоцианидов изоцианаты можно также получать через карбонимидоилдихлориды (**68**) [139, 145—149]. Так, при присоединении следов воды к **68** (R = SF_5) с 60%-ным выходом образуется изоцианат (**69**) (R=SF_5) [145].

$$\underset{\mathbf{68}}{RN{=}CCl_2} + H_2O \longrightarrow \underset{\mathbf{69}}{RNCO} + 2HCl.$$

Аналогичная реакция идет под действием муравьиной кислоты [146, 147] и ангидридов кислот [148]. Хлорформамидаты, легко получающиеся из дихлоридов и алкоголята натрия, при разложении дают изоцианат и галогеналкил [149]

$$RN{=}C(Cl){-}OR' \longrightarrow RNCO + R'Cl$$

Трифторметилизоцианат [150] образуется при действии воды на трифторметилкарбонимидоилдифторид.

В определенных условиях в изоцианаты перегруппировываются их изомерные соединения — окиси нитрилов и цианаты.

$$RC \equiv N \rightarrow O \xrightarrow{\Delta} R-N=C=O.$$

Термическая перегруппировка окисей нитрилов в изоцианаты широко не применяется из-за протекающей параллельно реакции димеризации окиси нитрила. Если стерические факторы препятствуют протеканию димеризации, идет перегруппировка до изоцианатов [151].

Цианаты, другие изомеры изоцианатов, легко получаются различными способами [152]. В отличие от окисей нитрилов лишь первичные алифатические цианаты легко перегруппировываются до соответствующих изоцианатов, причем склонность к изомеризации уменьшается с увеличением длины алифатической цепи [153—156]. Дицианат (71) получают взаимодействием 1,4-диоксибицикло-2,2,2-октана (70) с едким натром и хлорцианом. При нагревании такого дицианового эфира с эфиратом трехфтористого бора образуется диизоцианат (72) [156]

OH, OH (70) —NaH, ClCN→ OCN, OCN (71) —H⁺→ NCO, NCO (72)

В последние годы внимание исследователей привлекла возможность синтеза изоцианатов непосредственно из амино- и нитросоединений. Харди и Бенетт [157], например, получили фенилизоцианат с выходом 35% взаимодействием нитробензола с окисью углерода под давлением 500 атм в присутствии как катализатора родия на саже и безводного хлорида железа(III)

$$C_6H_5NO_2 + 3CO \rightarrow C_6H_5NCO + 2CO_2.$$

В других случаях изоцианаты, образующиеся из нитроароматических соединений и окиси углерода, связывают спиртами. В качестве катализаторов используют смесь хлоридов родия(III) и железа(III) [158], $IrCl(CO)(PPh_3)_2$ [159] или палладий на окиси алюминия в сочетании с хлоридом железа(III) [160]. Предложен также способ синтеза изоцианатов карбонилированием аминов в присутствии двухлористого палладия в качестве катализатора [161, 162]. Таким способом синтезированы моноизоцианаты (выход средний) и толуилендиизоцианат с выходом 96% [162]. Толуилендиизоцианат образуется также при взаимодействии соответствующего амина, окиси углерода и кислорода в присутствии тетракарбонила никеля [163]. В процессе синтеза изоцианаты добавлением спирта превращали в уретаны [164].

Изоцианаты получают также с использованием реакций отщепления. Так, например, изоцианаты образуются в результате дегидрохлорирования N-хлорформамидов. Гурвитц и Аутон [165] воспользовались этой реакцией для получения *п*-ментан-1,8-диизоцианата (74) из соответствующего *бис*-N-хлорформамидного производного (73)

Cl-NCHO, NCHO-Cl (73) —−2HCl→ NCO, NCO (74)

Для связывания выделяющегося из N-бромформамидов бромистого водорода было предложено использовать хинолин [166]. Однако, как показал Кюле [167], реакцию можно проводить и без добавок основания, причем наиболее хорошие результаты в этом случае получаются при использовании в качестве окислителей брома или хлористого сульфурила. Например, при взаимодействии N-бензилформамида (**75**) с хлористым сульфурилом в хлористом тиониле образуется бензилизоцианат (**76**) с выходом 71% [167].

$$\underset{\mathbf{75}}{C_6H_5CH_2NHCHO} + SO_2Cl_2 \longrightarrow C_6H_5CH_2N(Cl)CHO \xrightarrow{-HCl} \underset{\mathbf{76}}{C_6H_5CH_2NCO}$$

Хлорформамидин-N-карбонилхлориды (**77**), легко получающиеся из карбодиимида и фосгена при повышенных температурах, существуют в равновесии с изоцианатами и карбонимидоилхлоридами [168]

$$\underset{\mathbf{77}}{RN{=}C(Cl){-}N(COCl)R} \rightleftarrows RN{=}CCl_2 + RNCO$$

Изоцианаты образуются при взаимодействии некоторых мочевин и карбаматов с пятихлористым фосфором. Так, например, реакцией 1-*п*-толуолсульфо-3-*н*-бутилмочевины (**78**) и пятихлористого фосфора получают смесь *н*-бутилизоцианата и *п*-толуолсульфотрихлорфосфазена (**79**)

$$\underset{\mathbf{78}}{CH_3{-}C_6H_4{-}SO_2NHCONHC_4H_9} + PCl_5 \longrightarrow C_4H_9NCO + \underset{\mathbf{79}}{CH_3{-}C_6H_4{-}SO_2N{=}PCl_3}$$

Хотя была продемонстрирована возможность синтеза изоцианатов из карбаматов и пятихлористого фосфора [170] или пирокатехилфосфортрихлорида [171], этот способ не находит практического применения из-за трудности разделения фосфорилхлоридов и образующихся изоцианатов. Интересный способ синтеза фосфорсодержащих изоцианатов был предложен Кирсановым [172]: дихлорфосфорилизоцианат (**80**) с хорошим выходом образуется при нагревании этилкарбамата с пятихлористым фосфором

$$H_2NCOOC_2H_5 + PCl_5 \longrightarrow \underset{\mathbf{80}}{Cl_2P(\rightarrow O)NCO} + C_2H_5Cl + 2HCl$$

Изоцианаты можно получать по реакции Фриделя — Крафтса. Так, например, диизоцианат (**81**) образуется при действии на фенилизоцианат хлористой серы [173]

$$C_6H_5{-}NCO + SCl_2 \longrightarrow \underset{\mathbf{81}}{OCN{-}C_6H_4{-}S{-}C_6H_4{-}NCO}$$

Подобно этому взаимодействием хлорметиларилизоцианатов с ароматическими соединениями можно получать моно- и диизоцианаты. Например, 4,4′-дифенилметандиизоцианат (**83**) образуется при реакции **82** с фенилизоцианатом в присутствии хлорного железа [174]

$$\underset{\mathbf{82}}{OCN{-}C_6H_4{-}CH_2Cl} + C_6H_5{-}NCO \xrightarrow{FeCl_3} \underset{\mathbf{83}}{OCN{-}C_6H_4{-}CH_2{-}C_6H_4{-}NCO}$$

Алкилирование ароматических изоцианатов можно вести в присутствии фтористоводородной кислоты, играющей роль растворителя и катализатора [175].

Ароматические изоцианаты легко галогенируются как в ядро, так и в боковую цепь [176—179]. Описана реакция радикального присоединения к ненасыщенным изоцианатам [180]. Галогенированные изоцианаты представляют интерес в синтезе огнестойких полимеров.

Ж. Примеры синтеза некоторых диизоцианатов

1. ТОЛУИЛЕНДИИЗОЦИАНАТ [181]

а. Фосгенирование

Фосгенирование проводят при атмосферном давлении и повышенных температурах в покрытом смолой реакторе емкостью 4 л из стекла пирекс (диаметр 125 мм и высота 350 мм), снабженном мешалкой турбинного типа, термометром, обратным холодильником, барботером для подачи фосгена и трубкой для ввода раствора диамина. Концы обеих трубок находятся ниже конца мешалки.

В реактор загружают 1000 мл сухого *о*-дихлорбензола и насыщают его фосгеном при температуре реакции (120—160 °С). Дозирующим насосом в реактор подают равномерно, со скоростью 0,5—0,6 моля в час предварительно нагретый раствор 255 г (~2 моля) неочищенного толуилендиамина (ТДА) в 1500 мл *о*-дихлорбензола. Одновременно в реактор добавляют избыточное количество газообразного фосгена до тех пор, пока молярное соотношение фосгена к ТДА не станет равным 8 : 1. Реакционную смесь перемешивают со скоростью примерно 1500 об/мин и выдерживают при указанной выше температуре на всем протяжении загрузки ТДА и фосгена. Выделяющийся хлористый водород и избыток фосгена проходят через водяной холодильник и разделяются в холодильнике, охлаждаемом смесью сухого льда с ацетоном. Сконденсированный фосген можно, испарив, использовать повторно или уничтожить. Все газовые потоки дозируются.

б. Выделение и очистка

Для удаления растворенного хлористого водорода и избытка фосгена через нагретую до 170 °С реакционную смесь в течение 30 мин пропускают с умеренной скоростью сухой азот. Затем реакционную смесь направляют в длинную трубу, обогреваемую снаружи паром при атмосферном давлении. Эта установка однократного испарения соединена с циклоном. При перегонке в установке поддерживается вакуум 5—10 мм рт. ст. В результате этой операции удается отогнать значительную часть растворителя, с которым уносится 1—3% чистого толуилендиизоцианата; оставшийся продукт представляет собой 20—40%-ный раствор ТДИ в *о*-дихлорбензоле.

Такой концентрированный раствор ТДИ вторично испаряют, для этого его медленно из капельной воронки вводят в круглодонную колбу, нагретую при остаточном давлении 1—2 мм рт. ст. до 180—190 °С. При этом отгоняется ТДИ и растворитель, а в колбе остается смолистый остаток.

Содержание ТДИ в дистилляте определяют с помощью парофазной хроматографии и/или титрованием дибутиламином. Суммарный выход ТДИ в расчете на 96% *м*-изомера в исходном ТДА колеблется от 88 до 96%.

Концентрированный чистый раствор ТДИ после второго упаривания, в оптимальном варианте объединенный с разбавленным раствором ТДИ от испарения в длинной трубке, разгоняют в вакууме на ректификационной

колонке, получая с количественным выходом толуилендиизоцианат с т. кип. 120 °С/10 мм рт. ст., соотношение изомеров 2,4 : 2,6 в нем составляет 80 : 20 ± 2%, n_D^{25} 1,5665—1,5667, т. пл. 13,6 °С, содержание основного вещества 99,5—99,9%, содержание омыляемого хлора < 0,005%.

2. 4,4'-ДИФЕНИЛМЕТАНДИИЗОЦИАНАТ [6]

К раствору 800 г (8 молей) фосгена в 2000 мл *о*-дихлорбензола, охлажденному смесью льда с солью, при перемешивании медленно, через нагретую капельную воронку добавляют горячий раствор 200 г (1,01 моля) 4,4'-диаминодифенилметана в 1000 мл *о*-дихлорбензола. Скорость прибавления регулируют таким образом, чтобы температура раствора фосгена не поднималась намного выше 0 °С. Полученную мелкую суспензию медленно нагревают и при температуре 130 °С добавляют к ней еще 700 г (7,1 моля) фосгена, при этом образуется прозрачный раствор. Пропускают ток двуокиси углерода, удаляя с ним летучие, после чего в вакууме отгоняют растворитель, а диизоцианат очищают вакуум-перегонкой. В результате получают 215 г (0,85 моля, 84%-ный выход) 4,4'-дифенилметандиизоцианата с т. кип. 156—158 °С/0,1 мм рт. ст.

3. 3,3'-ДИМЕТОКСИ-4,4'-ДИФЕНИЛДИИЗОЦИАНАТ [6]

К суспензии 600 г (1,9 моля) солянокислого дианизидина в 2500 мл хлорбензола, нагретой до 150—160 °С, добавляют в течение 16 ч 2,5 кг (25,2 моля) фосгена. При горячей фильтрации на фильтре, обогреваемом паром, остается очень небольшой осадок. После охлаждения из фильтрата при перемешивании выпадает 562 г (1,6 моля, 85%-ный выход) комплекса 2 молей изоцианата и 1 моля хлорбензола с т. пл. 125—126 °С. При нагревании в вакууме при 150 °С комплекс разлагается с выделением диизоцианата с т. пл. 121—122 °С. Фильтрат можно использовать без дополнительной очистки при повторном фосгенировании.

4. *п*-ФЕНИЛЕНДИИЗОЦИАНАТ (ХЛОРГИДРАТНЫЙ СПОСОБ) [182]

В реактор объемом 12 л загружают раствор 625 г (5,75 моля) *п*-фенилендиамина в 8500 г (6500 мл) сухого *о*-дихлорбензола и нагревают его до 100 °С. В течение 1,75 ч в реактор добавляют 495 г (13,5 моля) газообразного хлористого водорода, разбавленного азотом во избежание забивания барботера. При этом температура реакционной массы самопроизвольно повышается до 145 °С. Затем к ней при 140—150 °С в течение 3 ч добавляют 1700 г (16,8 моля) фосгена и продолжают реакцию 1,5 ч в атмосфере азота при 150 °С. Затем охлажденный до 25 °С реакционный раствор фильтруют для удаления непрореагировавшего солянокислого амина и мочевин (~20%). Фильтрат переносят в испарительную длинную трубку и упаривают в вакууме. После разгонки остатка получают 508 г (55%) *п*-фенилендиизоцианата (содержание основного вещества 99,5%). В ходе перегонки часть вещества возгоняется. Вместе с растворителем перегоняется 84 г (9,1%) диизоцианата.

5. *м*-КСИЛИЛЕНДИИЗОЦИАНАТ (ХЛОРГИДРАТНЫЙ СПОСОБ) [183]

В круглодонную колбу объемом 5 л, снабженную мешалкой, эффективным холодильником, термометром и барботером, вводят 136 г (1 моль) технического *м*-ксилилендиамина и 3100 мл хлорбензола (весовое соотношение растворитель/диамин равно 24,6). При перемешивании через реакционную

смесь пропускают сухой хлористый водород со скоростью 1690 см³/мин, при этом температура повышается до 60 °С. Превращение диамина в его хлоргидрат происходит в течение 1 ч. Полученную, легко перемешиваемую массу с мелкими частицами нагревают до кипения и отгоняют 70 мл азеотропной смеси хлорбензола с водой, при этом весовое соотношение растворителя и диамина становится равным 24. Через расходомер со скоростью 221 см³/мин в сухую реакционную смесь начинают пропускать фосген, причем температуру поддерживают в интервале 120—125 °С. Спустя 10—12 ч получают прозрачный желтый раствор, который содержит в небольшом количестве белое твердое очень пушистое вещество. Реакционную смесь кипятят 1—2 ч в атмосфере азота, после чего охлаждают до 25—30 °С и отфильтровывают на водоструйном насосе. По данным анализа порции фильтрата (50 г) суммарный выход *м*-ксилилендиизоцианата составляет 183 г, или 98%. Отгоняют в вакууме хлорбензол, остаток переносят в колбу объемом 300 мл и перегоняют в вакууме, собирая фракцию *м*-ксилилендиизоцианата с т. кип. 126 °С/1 мм рт. ст. Вес ее равен 178 г (выход 91,4%). По данным анализа, содержание основного вещества в нем достигает 99,3%, суммарное содержание хлора 0,08%.

6. *п*-КСИЛИЛЕНДИИЗОЦИАНАТ [182]

В реактор объемом 12 л при 25 °С загружают 7000 г (635 мл) хлорбензола и раствор 1000 г (10,1 моля) газообразного фосгена в хлорбензоле. Раствор фосгена охлаждают до 10 °С и добавляют к нему нагретый до 80 °С раствор 448 г (3,25 моля) *п*-ксилилендиамина в 1500 г (1350 мл) хлорбензола. В процессе добавления температуру раствора фосгена поддерживают на уровне 10—25 °С. Смесь нагревают в течение 3 ч до 120 °С и начинают фосгенирование. При температуре 120—130 °С в течение 21 ч вводят 750 г фосгена, так что суммарный его избыток составляет 170%. Затем для удаления остаточного хлористого водорода и избытка фосгена раствор при 130 °С в течение 2 ч продувают азотом, после чего охлаждают до комнатной температуры. После фильтрации реакционной смеси отделяют 62 г (10%) твердого продукта (сухого). Из фильтрата в вакууме отгоняют растворитель, а остаток перегоняют в вакууме при 129—138 °С/1,5—2,7 мм рт. ст., получая 426 г (69%) *п*-ксилилендиизоцианата 98,4%-ной чистоты.

7. 1,2-ЭТИЛЕНДИИЗОЦИАНАТ [41]

К суспензии 78 г (0,525 моля) 2-имидазолидинон-N-карбонилхлорида в 1500 мл бензола в течение 40 мин добавляют при 30—35 °С раствор 50,5 г (0,5 моля) триэтиламина в 250 мл бензола. После выдерживания раствора в течение 30 мин при 45—50 °С осадок солянокислого триэтиламина (66,1 г, 96%) отфильтровывают. Фильтрат нагревают до 70—75 °С и прибавляют к нему ~10 г фосгена. Реакционный раствор охлаждают и фильтруют, получая на фильтре 1,3 г твердого осадка. После отгонки растворителя и вакуум-разгонки получают 38,6 г (69%) этилендиизоцианата с т. кип. 65—68 °С/7,5 мм рт. ст. и т. кип. 77—80 °С/16 мм рт. ст. (по литературным данным, т. кип. 75—76 °С/14 мм рт. ст.), n_D^{25} 1,4472.

8. 1,2-ПРОПИЛЕНДИИЗОЦИАНАТ [41]

К суспензии 16,3 г (0,1 моля) метил-2-имидазолидинон-N-карбонилхлорида в 350 мл бензола при перемешивании по каплям в течение 10—20 мин добавляют 10,0 г (0,099 моля) триэтиламина, при этом температура самопроизвольно поднимается от 31,5 до 35 °С. Смесь перемешивают еще 1 ч

при 35—45 °С и обрабатывают так же, как при синтезе этилендиизоцианата. Получающийся в количестве 13,3 г неочищенный светло-желтый остаток перегоняют, собирая фракцию с т. кип. 81 °С/19 мм рт. ст., n_D^{24} 1,4407. Выход 1,2-пропилендиизоцианата 8,7 г (69%).

9. ПЕНТАМЕТИЛЕНДИИЗОЦИАНАТ [183]

Синтез пентаметилендиизоцианата проводят в среде безводного хлорбензола (1500 мл) по методике, описанной в разд. II, 3, 5, при весовом соотношении растворителя и диамина, равном 29. Из 51 г (0,5 моля) исходного пентаметилендиамина получено 69 г (90% от теоретического) диизоцианата с т. кип. 105 °С/4 мм рт. ст. (содержание основного вещества 99%).

10. ГЕКСАМЕТИЛЕНДИИЗОЦИАНАТ (ХЛОРГИДРАТНЫЙ СПОСОБ) [183, 184]

а. Получение солянокислого гексаметилендиамина

К раствору 116 г (1,0 моль) гексаметилендиамина в 145 мл метанола при перемешивании добавляют из капельной воронки 175 мл концентрированной соляной кислоты с удельным весом 1,19, следя за тем, чтобы температура реакционной массы была ниже 30 °С. Образующийся хлоргидрат осаждают путем медленного приливания его раствора при перемешивании к 2 л ацетона. Осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают 100 мл холодного ацетона и высушивают в вакуум-шкафу в течение 12—18 ч при 75 °С. Выход сухого продукта 170—187 г (90—99%), т. пл. 243—246 °С.

б. Получение гексаметилендиизоцианата

В круглодонной колбе объемом 1 л, снабженной эффективной мешалкой, водяным обратным холодильником, термометром и барботером для подачи фосгена, готовят суспензию 94,5 г (0,50 моля) мелко измельченного солянокислого гексаметилендиамина в 500 мл безводного перегнанного амилбензола или тетралина. При перемешивании смесь нагревают до 180—185 °С и начинают пропускание фосгена, не содержащего хлора, со скоростью 33 г (0,33 моля) в час. Избыток фосгена и хлористый водород удаляют, пропуская их через холодильник. Температуру реакции поддерживают строго в интервале 180—185 °С. После нагревания в течение 8—15 ч реакция заканчивается и хлористый водород перестает выделяться. Реакционную смесь отфильтровывают, при последующей фракционной разгонке фильтрата получают амилбензол с т. кип. 65—75 °С/10 мм рт. ст. и 70—80 г (84—95%) гексаметилендиизоцианата с т. кип. 120—125 °С/10 мм рт. ст. и 92—96 °С/1 мм рт. ст., n_D^{20} 1,4585, d_4^{20} 1,0528.

11. НОНАМЕТИЛЕНДИИЗОЦИАНАТ [183]

По методике, описанной в разд. II, 3, 5, получают нонаметилендиизоцианат из 158 г (1 моль) нонаметилендиамина в растворе 3950 г безводного хлорбензола. Весовое соотношение растворитель/диамин равно 25. Выход диизоцианата 191 г (91%), т. кип. 134 °С/0,6 мм рт. ст., содержание основного вещества 99%.

12. ДЕКАМЕТИЛЕНДИИЗОЦИАНАТ [182, 183]

В перемешиваемый раствор 345 г (2 моля) декаметилендиамина при 50 °С в 5400 мл сухого хлорбензола в течение 1—2 ч пропускают сухой хлористый водород. Замечено, что при 50—80%-ной конверсии диамина в хлор-

гидрат реакционная масса заметно густеет, по мере же дальнейшего протекания реакции консистенция ее снова становится более жидкой. Затем вместо хлористого водорода начинают подачу фосгена со скоростью 540 мл/мин и нагревают реакционную смесь до кипения (125—130 °С). Фосгенирование ведут в течение 5,5 ч, получая прозрачный раствор янтарного цвета, содержащий небольшую взвесь белого твердого вещества. Горячий раствор продувают в течение 1—2 ч азотом, отфильтровывают и разгоняют. Получают 406 г (90%) декаметилендиизоцианата с т. кип. 135—143 °С/1—1,5 мм рт. ст., n_D^{25} 1,4541 и степенью чистоты 99,1%.

13. *п*-1,8-МЕНТАНДИИЗОЦИАНАТ [183]

Растворяют 85 г (0,5 моля) 1,8-диамино-*п*-ментана в 1615 мл хлорбензола и переводят диамин в его дихлоргидрат. Полученную массу нагревают до кипения, удаляя следы воды в виде азеотропной смеси с ~100 мл растворителя, при этом весовое соотношение растворитель/диамин становится равным 20. Реакцию проводят при 125—126 °С и скорости пропускания фосгена 200 см³/мин, непрореагировавший фосген собирается в ловушке, охлаждаемой смесью сухого льда с ацетоном. После того как количество пропущенного фосгена составит 120% от теоретического, весь сконденсированный фосген пропускают вместе с хлористым водородом снова через реакционную смесь. Эту операцию повторяют на протяжении 18 ч 3—4 раза, причем по окончании этого промежутка времени реакционная смесь становится прозрачной, янтарного цвета. Растворитель отгоняют и в результате последующей вакуум-перегонки получают 98,5 г (88,7%) *п*-1,8-ментандиизоцианата с т. кип. 94—110 °С/0,4—0,5 мм рт. ст., 99,1%-ной степени чистоты.

14. 4,4′-ДИЦИКЛОГЕКСИЛМЕТАНДИИЗОЦИАНАТ (ЧЕРЕЗ КАРБАМИНОВУЮ КИСЛОТУ) [19]

В раствор 430 г (2,05 моля) 4,4′-диаминодициклогексилметана в 4500 мл *о*-дихлорбензола, нагретый до 90—95 °С на водяной бане, при перемешивании пропускают сухой углекислый газ до прекращения его поглощения. Полученную мелкую суспензию карбаминовой кислоты еще 4 ч перемешивают при указанной температуре. После охлаждения до 0 °С в реакционную массу вводят 400 г (4,04 моля) фосгена, при этом суспензия становится менее густой. При постепенном повышении температуры добавляют в течение 7—8 ч 1000 г (10,2 моля) фосгена до образования при 150 °С прозрачного раствора. Растворитель отгоняют, а остаток перегоняют в вакууме, получая 455 г (84%) 4,4′-дициклогексилметандиизоцианата с т. кип. 165—180 °С/0,5—0,6 мм рт. ст. При стоянии диизоцианат застывает в воскообразную массу.

15. *БИС*-(2-ИЗОЦИАНАТОЭТИЛ)ФУМАРАТ [39]

Через перемешиваемый раствор 989 г (16 молей) этаноламина и 490 г (5 молей) малеинового ангидрида в 2096 г *о*-дихлорбензола в течение 10 ч при 75—78 °С пропускают газообразный фосген со скоростью 0,02 моль/ч. Выпадающий при реакции в осадок дихлоргидрат *бис*-(2-аминоэтил)фумарата (1259 г., 91,5%) отфильтровывают. К суспензии 1067 г (3,86 моля) этого хлоргидрата в 9962 г *о*-дихлорбензола добавляют в течение 6 ч при 140—160 °С фосген со скоростью 1 моль/ч. После продувки реакционной смеси азотом, отгонки растворителя и вакуум-перегонки остатка получают 800 г (81,3%) *бис*-(2-изоцианатоэтил)фумарата с т. кип. 147 °С/0,05 мм рт. ст.

16. 4-ИЗОЦИАНАТОБЕНЗОЛСУЛЬФОНИЛИЗОЦИАНАТ [50, 185]

К раствору 396 г (4 моля) фосгена в 548 г нитробензола при температуре —10 — 0°С добавляют суспензию 172 г (1 моль) 4-аминобензолсульфонамида (сульфаниламида) в 100 г нитробензола. Затем температуру поднимают до 157 °С и в течение 5 ч в полученную смесь вводят фосген. После продувки азотом, отгонки растворителя и вакуум-перегонки остатка получают 194 г (86,7%) 4-изоцианатобензолсульфонилизоцианата с т. кип. 108—109 °С/0,15 мм рт. ст. и т. пл. 42,5 °С.

17. ТЕРЕФТАЛОИЛДИИЗОЦИАНАТ [186]

К суспензии 32,8 г (0,2 моля) диамида терефталевой кислоты в 200 мл безводного четыреххлористого углерода добавляют 152,4 г (1,2 моля) хлорангидрида щавелевой кислоты и кипятят реакционную смесь в течение ~10 дней до образования прозрачного раствора. После отгонки растворителя получают в остатке 43,2 г (выход 98%) терефталоилдиизоцианата с т. пл. 100—102 °С.

18. 1,4-ДИИЗОЦИАНАТОБУТЕН-2 [97]

Раствор 10 г (0,03 моля) 1,4-*бис-трет*-бутиламинобутен-2-N,N′-дикарбонилхлорида и 30 мг гексагидрата хлорного железа в 90 мл дихлорэтана кипятят в течение 25 ч при пропускании через него тока сухого азота, облегчающего удаление газообразных продуктов. После отгонки растворителя и вакуум-перегонки остатка получают 2,8 г (65%) 1,4-диизоцианатобутена-2 с т. кип. 106—111 °С/13—19 мм рт. ст., т. пл. —2 — 0 °С, n_D^{23} 1,4728.

19. ТЕТРАМЕТИЛЕНДИИЗОЦИАНАТ [187]

К перемешиваемому раствору 211 г (1,21 моля) дигидразида адипиновой кислоты в 1,4 л соляной кислоты, содержащей 2,42 моля хлористого водорода, при 0—5 °С добавляют раствор 173 г (2,5 моля) нитрита натрия в 200 мл воды, причем после добавления примерно половины всего количества раствора нитрита в реакционную смесь вводят 400 мл бензола. После окончания добавления нитрита бензольный слой отделяют, а водный раствор экстрагируют дважды бензолом порциями по 100 мл. Бензольный слой и экстракты объединяют, сушат 2 ч над безводным хлористым кальцием и медленно нагревают при эффективном перемешивании до прекращения выделения азота. После отгонки растворителя в вакууме и фракционной разгонки остатка получают 86,8 г (51%) тетраметилендиизоцианата с т. кип. 112—113 °С/19 мм рт. ст.

20. СУЛЬФОНИЛДИИЗОЦИАНАТ [188]

Суспензию 80 г сухого цианата серебра в 70 г хлорсульфонилизоцианата кипятят в течение 45 ч при 150—160 °С. Так как сульфонилизоцианаты очень энергично реагируют с водой, реакционную смесь при нагревании необходимо защищать от атмосферной влаги. Путем возгонки при остаточном давлении 2—5 мм рт. ст. в два приемника, охлаждаемые смесью метанола с сухим льдом, выделяют 62 г вещества, содержащего 0,5% хлора. Повторной обработкой с 15 г цианата серебра получают 58,3 г (80%) сульфонилдиизоцианата с т. кип. 139 °С/760 мм рт. ст., d_4^{22} 1,588.

21. ТРИИЗОБУТИЛСУРЬМАДИИЗОЦИАНАТ [93]

К раствору 36,4 г (0,1 моля) дихлорида диизобутилсурьмы в 200 мл ацетонитрила добавляют 26 г (0,4 моля) порошкообразного цианата натрия и кипятят полученную смесь при перемешивании в течение 3 ч. Теплый

раствор быстро фильтруют, и осадок промывают свежей порцией ацетонитрила. После упаривания при остаточном давлении 0,2 мм рт. ст. получают 38 г (100%) прозрачной маслообразной жидкости, которую очищают двукратной быстрой перегонкой в высоком вакууме при температуре в бане ниже 170 °С. Выход бесцветного диизоцианата триизобутилсурьмы с т. кип. 122—124 °С/0,15 мм рт. ст. и n_D^{20} 1,5128 составляет 25 г, или 75%, в ИК-спектре его наблюдается сильная полоса при 4,6 мкм, характерная для NCO-связи.

22. ТРИФЕНИЛМЫШЬЯКДИИЗОЦИАНАТ [93]

Смесь 32,2 г (0,1 моля) окиси трифенилмышьяка с 12 г (0,2 моля) порошкообразной мочевины расплавляют при 135 °С. После выдерживания в течение 30 мин при 140—150 °С смесь вакуумируют, удаляя воду и аммиак. При охлаждении до комнатной температуры полученный трифенилмышьякдиизоцианат (37,5 г, 96%) затвердевает в аморфную стекловидную массу с т. пл. около 40 °С. В ИК-спектре продукта имеется сильная полоса при 4,68 мкм, характерная для NCO-связи. Элементный анализ: вычислено для $C_{20}H_{15}N_2O_2$, %: As 19,22; N 7,19; найдено, %: As 19,96; N 7,2.

23. 1,1′-(ЭТИЛЕНДИОКСИ)ДИЭТИЛДИИЗОЦИАНАТ [116]

К смеси 36 г (0,84 моля) изоциановой кислоты и 0,1 г *п*-толуолсульфокислоты в 100 мл бензола в течение 20 мин добавляют 22,8 г (0,2 моля) дивинилового эфира этиленгликоля. Температуру поднимают до 50 °С и после 20-минутного перемешивания бензол и избыток изоциановой кислоты отгоняют в вакууме. Полученный остаток сначала перегоняют в вакууме 0,3 мм рт. ст. с очень коротким холодильником или вообще без холодильника, а потом разгоняют на небольшой колонке Вигре, получая 31,8 г (80%) 1,1′-(этилендиокси)диэтилдиизоцианата с т. кип. 65 °С/0,6 мм рт. ст., n_D^{25} 1,4360.

24. *БИС*-(2-ИЗОЦИАНАТОЭТИЛ)ЦИКЛОГЕКСЕН-4-*ТРАНС*-1,2-ДИКАРБОКСИЛАТ [189]

Смесь 140 г (0,55 моля) *бис*-(2-изоцианатоэтил)фумарата и 94 г (1,74 моля) бутадиена в 200 мл ксилола нагревают в стальном вращающемся автоклаве в течение 5 ч при 150 °С. После отгонки растворителя и вакуум-ректификации остатка получают 122 г (72%) *бис*-(2-изоцианатоэтил)циклогексен-4-*транс*-1,2-дикарбоксилата с т. кип. 146—151°С/0,12 мм рт. ст.

ДОПОЛНЕНИЕ

Маличенко и др. [415—418] синтезировали различные ароматические диизоцианаты с фторированными боковыми группами. Ими получен также тетрафтор-*м*-фенилендиизоцианат [414]. Во всех случаях синтез указанных соединений проходил по следующей схеме: нитрование, восстановление и фосгенирование.

Трифторметилфенилендиизоцианаты были также получены Инукаи и Маки [419]. Недавно было синтезировано производное МДИ — 3-метокси-4,4′-диизоцианатодифенилметан, изоцианатные группы которого отличаются по своей активности [420].

В последние годы впервые были синтезированы ароматические *о*-диизоцианаты, однако такие соединения очень подвержены реакции гомополимеризации. N-Метилдифениламин-4,4′-диизоцианат получен фосгенированием соответствующего диамина [421]. Основность азота третичного амина такого соединения весьма низка, поэтому при фосгенировании хлоргидрат диссоциирует, давая свободный диизоцианат. Наилучшим способом синтеза гетероциклических диизоцианатов является реакция соответствующего гетероциклического диамина и хлорангидрида щавелевой кислоты [422]. Этим способом получены, в частности, некоторые 1,3,5-триазинилдиизоцианаты [422]. 2,6-Диизоцианатопиридин синтезирован термическим разложением соответствующего диазида [423]. Через азиды получены некоторые замещенные *м*-фенилендиизоцианаты [424]. Однако из-за взрывоопасности азидов веществ с низким молекулярным весом получать таким способом этилендиизоцианат не рекомендуется [425].

Представляет интерес разработанный недавно новый способ получения диизоцианатов **II** нагреванием диоксатиазолов [424, 426, 427], например **I**:

$$\text{I} \xrightarrow{\Delta} OCN{-}C_6H_4{-}NCO + SO_2 \quad (\text{II})$$

Диоксатиазолы можно получить взаимодействием бисгидроксамовых кислот с хлористым тионилом. Изоцианаты образуются также при нагревании гетероциклических диоксазолинонов, продуктов реакции гидроксамовых кислот и фосгена [427].

Ароматические диизоцианаты были синтезированы также из моноизоцианатов, содержащих наряду с изоцианатными другие функциональные группы. Например, взаимодействием моноизоцианата **III** с основанием в двухфазной системе метиленхлорид — вода [428] получают диизоцианат **IV**, а при реакции **III** с бисфенолом А — диизоцианат **V** [429]

$$OCN{-}C_6H_4{-}C(CH_3)_2{-}C_6H_4{-}O{-}C(=O){-}Cl \ (\text{III}) \xrightarrow[\text{основание}]{H_2O}$$

$$\xrightarrow{} OCN{-}C_6H_4{-}C(CH_3)_2{-}C_6H_4{-}O{-}C(=O){-}O{-}C_6H_4{-}C(CH_3)_2{-}C_6H_4{-}NCO \ (\text{IV})$$

$$\text{III} \xrightarrow{\text{бисфенол А}} \left[OCN{-}C_6H_4{-}C(CH_3)_2{-}C_6H_4{-}O{-}C(=O){-}O{-}C_6H_4\right]_2 C(CH_3)_2 \ (\text{V})$$

В качестве исходного вещества для синтеза алифатических диизоцианатов используется капролактам. В результате, например, фосгенирования 6-аминокапроновой кислоты получается 6-изоцианатокапроилхлорид (**VI**), при взаимодействии которого с бисфенолом А образуется диизоцианат

VII [430]

$$OCN(CH_2)_5COCl \xrightarrow[COCl_2]{HOCH_2CH_2NH_2 \cdot HCl} OCN(CH_2)_5COOCH_2CH_2NCO$$

VI — **VIII**

↓ бисфенол А

$$OCN(CH_2)_5COO-C_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_4-OCO(CH_2)_5NCO$$

VII

При взаимодействии **VI** с солянокислым этаноламином с последующим фосгенированием получается диизоцианат **VIII** [431].

Реакция хлорангидридов изоцианатокарбоновых кислот с солянокислым этаноламином используется [432] в синтезе различных диизоцианатов, содержащих сложноэфирные связи (аналоги **VIII**). Пентаметилендиизоцианат (**X**) был получен из капролактама по следующей схеме: взаимодействие капролактама с солянокислым гидроксиламином с последующим фосгенированием образующегося производного гидроксамовой кислоты (**IX**) [433]:

$$\text{капролактам} + HONH_2 \cdot HCl \longrightarrow HONHCO(CH_2)_5NH_2 \cdot HCl$$

IX

$$\downarrow COCl_2$$

$$OCN(CH_2)_5NCO$$

X

В промышленности цветостойкие алифатические диизоцианаты получают каталитическим восстановлением ароматических диаминов с последующим фосгенированием образующихся циклоалифатических диаминов.

Существенно, что для получения светостойких диизоцианатов необходимо, чтобы восстановление, которое проводят при высоких давлениях и в присутствии благородных металлов как катализаторов, шло количественно, т. е. чтобы в продукте не оставалось ароматических структур. Таким способом, в частности, были превращены в соответствующие алифатические диизоцианаты 4,4′-диаминодифенилметан [434], толуилендиамины [435] и бензидин [436].

Реакция фумаро-, адипино- и себацинодигидроксамовых кислот с хлористым тионилом положена в основу получения соответствующих алифатических диизоцианатов с высоким выходом [437]. Ненасыщенные алифатические диизоцианаты синтезированы с хорошим выходом с помощью перегруппировки Курциуса [438].

Ксилилендиизоцианаты были получены взаимодействием ксилилендихлоридов с цианатом натрия в смеси диметилсульфона с *о*-дихлорбензолом [439, 440]. 3,6-*бис*-(Изоцианатометил)дурол синтезирован аналогичным способом в смеси N,N-диметилацетамида с хлорбензолом из соответствующего дихлорида и цианата калия [441]. В основу получения ряда алифатических диизоцианатов с изоцианатными группами при атомах углерода, связанных также с кислородом, положена реакция соответствующих активных галогенсодержащих соединений с цианатом серебра [442]. Так, например, взаимодействием простых дихлорэфиров **XI** (n=2—4) с цианатом серебра получают соответствующие диизоцианаты с выходами от 51 до 68%:

$$ClCH_2O(CH_2)_nOCH_2Cl + AgOCN \longrightarrow OCNCH_2O(CH_2)_nOCH_2NCO.$$

XI

III. РЕАКЦИИ ДИИЗОЦИАНАТОВ

Изоцианаты, представляющие собой эфиры изоциановой кислоты, характеризуются наличием кумуленовой системы двойных связей групп —N=C=O. Класс гетерокумуленов отличается высокой реакционной способностью, не являются в этом смысле исключением и изоцианаты. В данном разделе рассмотрены химические свойства изоцианатов. Хотя многие из описанных реакций проводят на монофункциональных соединениях, можно считать, что аналогично реагируют и диизоцианаты.

А. Нуклеофильные реакции

Изоцианаты вступают в реакции с самыми различными веществами, имеющими активный атом водорода. Эти реакции можно представить как атаку нуклеофила на электрофильный атом углерода гетерокумуленовой системы. Поскольку изоцианатная группа достаточно реакционноспособна, под X подразумеваются самые различные функциональные группы.

$$R-N=C=O + X-H \rightleftarrows R-NH-C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow X\end{matrix}$$

Так, в реакции с алифатическими и ароматическими изоцианатами вступают нуклеофилы, содержащие связи водород — кислород (вода, спирты, фенолы, кислоты), связи водород — сера (сероводород, меркаптаны, тиофенолы), связи водород — азот (амины, амиды, мочевины, гидразины и т. п.), связи водород — углерод (нитроалканы, малонаты, цианистый водород и т. д.), связи водород — фосфор (фосфины, кислые фосфиты) и связи водород — галоген; типы этих реакций представлены в табл. 5.22. Все эти реакции подробно рассмотрены в различных монографиях, посвященных химии изоцианатов [7—10, 13].

По реакционной способности атакующие вещества можно расположить пропорционально их нуклеофильности в следующий (весьма условный) ряд: первичные алифатические амины > первичные ароматические амины > > спирты > фенолы > тиофенолы. Реакционная способность относительно более инертных фенолов и тиофенолов очень сильно возрастает при использовании их в виде соответствующих солей в присутствии сильных оснований как катализаторов. Аналогично этому сульфонамид и кислые фосфиты лучше всего реагируют в виде их натриевых солей. Такие натриевые соли реагируют настолько быстро, что реакцию можно проводить в среде водного ацетона.

Вещества, образующиеся при взаимодействии нуклеофилов с изоцианатами, не всегда являются продуктами простого присоединения. Не вызывает сомнений, что первичные и вторичные спирты реагируют быстро, давая с количественным выходом карбаматы. На этой реакции построена вся промышленность полиуретанов. Вместе с тем карбамат на основе третичного спирта может, подобно другим третичным эфирам, разлагаться до олефина и кислоты. Такая карбаминовая кислота самопроизвольно отщепляет двуокись углерода, а образующийся амин, реагируя с другой молекулой изоцианата, дает мочевину [291, 292]

$$2C_6H_5NCO + (CH_3)_3COH \longrightarrow C_6H_5NHCONHC_6H_5 + CO_2 + (CH_3)_2C{=}CH_2.$$

При реакции же трифенилкарбинола с изоцианатом получается тризамещенная мочевина, так как трифенилметильный ион карбония не может

Таблица 5.22

НУКЛЕОФИЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ ИЗОЦИАНАТОВ

$RN{=}C{=}O + HX \longrightarrow RNHCOX$

Соединение с активным атомом водорода	Формула	Промежуточные соединения	Продукт реакции
Вода	HOH	$[RNHCOOH, RNH_2]$	$RNHCONHR + CO_2$
Спирты (фенолы)	$R'OH$		$RNHCOOR'$
Оксисиланы	R'_3SiOH		$RNHCOOSiR'_3$
Гидроперекиси	$R'OOH$	$[RNHCOOCOR']$	$RNHCOOOR'$
Борные кислоты	$R'B(OH)_2$	$[R'B(OCONHR)_2]$	$R'B(NHR)_2 + 2CO_2$
Серная кислота	$HOSO_3H$	$[RNHCOOSO_3H]$	$RNHSO_3H + CO_2$
Фосфиновые кислоты	$R'P(OH)H$ ↓ O		$RNHCOP(OH)R'$ ↓ O
Фосфоновые кислоты	$R'P(OH)_2$ ↓ O		$RNHCOOP(OH)R'$ ↓ O
Гидроксамовые кислоты	$R'CONHOH$		$RNHCOONHCOR'$
Оксимы	$R'_2C{=}NOH$		$RNHCOON{=}CR'_2$
Сероводород	HSH	$[RNHCOSH, RNH_2]$	$RNHCONHR + COS$
Меркаптаны (тиофенолы)	$R'SH$		$RNHCOSR'$
Бисульфит натрия	$NaHSO_3$		$RNHCOSO^-Na^+$
Аммиак	NH_3		$RNHCONH_2$
Амины	R'_2NH		$RNHCONR'_2$
Цианамид	$NCNH_2$		$RNHCONHCN$
Амидины	$R'(NH_2)C{=}NH$		$RNHCONHC(R'){=}NH$
Гуанидины	$(R'NH)_2C{=}NH$		$RNHCON{=}C(NHR')_2$
Нитрамины	$R'NHNO_2$		$RNHCON(R')NO_2$
Амиды	$R'CONH_2$		$RNHCONHCOR'$
Мочевины	$R'NHCONHR'$		$RNHCON(R')CONHR'$
Уретаны	$R'NHCOOR''$		$RNHCON(R')COOR''$
Сульфонамиды	$R'SO_2NH_2$		$RNHCONHSO_2R'$
Гидразин	H_2NNH_2		$RNHCONHNH_2$
Гидроксиламин	$HONH_2$		$RNHCONHOH$
Цианистый водород	HCN		$RNHCOCN$
Фтористый водород	HF		$RNHCOF$
Хлористый водород	HCl		$RNHCOCl$
Бромистый водород	HBr		$RNHCOBr$
Иодистый водород	HI		$RNHCOI$
Нитроалканы	$R'CH_2NO_2$		$RNHCOC(R')HNO_2$
Ацетилацетон	$CH_3COCH_2COCH_3$		$RNHCOC(COCH_3)HCOCH_3$
Ацетоуксусные эфиры	CH_3COCH_2COOR'		$RNHCOC(COCH_3)COOR'$
Малонаты	$CH_2(COOR')$		$RNHCOCH(COOR')_2$
Фосфин	PH_3		$P(CONHR)_3$
Кислые фосфиты	$(R'O)_2HPO$		$RNHCOP(OR')_2$ ↓ O

отщеплять протон с образованием олефина [293]

$$RNCO + (C_6H_5)_3COH \longrightarrow RNHC(C_6H_5)_3 + CO_2,$$

$$RNHC(C_6H_5)_3 + RNCO \longrightarrow \underset{\displaystyle R}{RNHCO\underset{|}{N}C(C_6H_5)_3}$$

Другие нуклеофилы (см. табл. 5.22), присоединяясь к изоцианатам, дают неустойчивые промежуточные соединения, разлагающиеся до конеч-

ных продуктов. Например, при реакции изоцианатов с водой получаются неустойчивые карбаминовые кислоты, легко отщепляющие двуокись углерода.

Как уже указывалось, образующийся амин, реагируя с другой молекулой изоцианата, дает мочевину. Кислота образует смешанные ангидриды, в отдельных случаях достаточно устойчивые, но в большинстве случаев распадающиеся на замещенные мочевины и симметричный ангидрид. При взаимодействии указанных первичных продуктов получаются амиды [294]

$$RCOOH + R'NCO \rightarrow RCOOCONHR',$$

$$RCOOCONHR' + RCOOH \rightarrow RCOOCOR + R'NH_2 + CO_2,$$

$$R'NH_2 + R'NCO \rightleftarrows R'NHCONHR',$$

$$R'NH_2 + RCOOCOR \rightarrow R'NHCOR + RCOOH.$$

Смешанные ангидриды серной и борной кислоты также неустойчивы; продуктами их разложения являются амиды и двуокись углерода.

На примере более медленной реакции изоцианатов и фенолов можно рассмотреть некоторые особенности химии изоцианатов. Во-первых, реакция легко обратима, причем при повышении температуры равновесие сдвигается влево

$$RNCO + C_6H_5OH \rightleftarrows RNHCOOC_6H_5,$$

во-вторых, образующееся соединение также имеет активный атом водорода и может вступать в реакцию с еще одной молекулой изоцианата, давая аллофанат (84)

$$RNHCOOC_6H_5 + RNCO \rightleftarrows \underset{84}{RNHCON(R)COOC_6H_5}.$$

Поэтому, если повышением температуры стремятся ускорить реакцию фенола и изоцианата, то получают смесь различных продуктов. Чтобы избежать этого, реакции фенолов с изоцианатами катализируют основаниями различной силы. Под действием очень сильных оснований, например *трет*-бутилата калия, ускоряется ступенчатое превращение фенолов при низких температурах в карбаматы или аллофанаты [91]. В зависимости от соотношения исходных веществ с хорошим выходом получаются те или иные продукты. Подобные же реакции имеют место при использовании сильноосновных катализаторов в процессах с участием меркаптанов и тиофенолов [91].

Реакция первичных и вторичных аминов с изоцианатами протекает легко и количественно. На этой реакции основано большинство «мокрых» способов анализа изоцианатов (см. разд. V). С изоцианатами реагируют самые различные линейные, циклические и гетероциклические амины. Реакции эти описаны в уже упоминавшихся книгах и обзорах.

Реакционная способность соединений, содержащих активные атомы водорода двух различных типов, может определяться нуклеофильностью последних. Например, гидроксил алифатической оксикислоты более активен, чем карбоксильная группа [295], тогда как при использовании оксибензойных кислот образуется только соответствующий амид [296], т. е. атакуется предпочтительно карбоксильная группа, а не фенольный гидроксил. Аминоспирты могут реагировать по аминогруппе [297]. В случае же некоторых меркаптоаминов имеет место S,N-дизамещение [298].

В ряде случаев первоначальный продукт реакции с изоцианатом может подвергаться дальнейшим превращениям. Например, при взаимодействии ацетиленовых спиртов с изоцианатами получаются соответствующие карбаматы, циклизующиеся в присутствии оснований с образованием 4-метилен-2-

оксазолидинонов (85) [299—301].

$$R_2C(OH)C{\equiv}CH + R'NCO \longrightarrow R_2C(OCONHR')C{\equiv}CH$$

85

Различные гетероциклические соединения получаются при реакции изоцианатов с *о*-дифункциональными ароматическими соединениями, в том числе с салициловым альдегидом [302, 303]

+ RNCO ⟶

о-аминоацетофеноном [304, 305]

+ R'NCO ⟶

о-аминобензонитрилом [306]

+ R'NCO ⟶

о-аминобензойными кислотами [307, 308]

+ R'NCO ⟶

о-оксибензойной кислотой [309]

+ R'NCO ⟶

и фталевым ангидридом [310]

+ R'NCO ⟶ + CO_2

Б. Ускорение нуклеофильных реакций

Реакционная способность изоцианатов в описанных выше реакциях сильно зависит от их строения и изменяется в следующем ряду: ароматический > алкилароматический > алифатический. Электроноакцепторные заместители повышают, а электронодонорные группы уменьшают реакционную способность изоцианатов в нуклеофильных реакциях. Так, монокарбамат из 2,4-ТДИ образуется в 350 раз быстрее, чем из гексаметилендиизоцианата. При реакции же вторых изоцианатных групп указанных диизоцианатов различие в реакционной способности становится уже не таким сильным: ТДИ реагирует только в 60 раз быстрее, чем ГМДИ, что обусловлено как заменой изоцианатной группы на более электронодонорный карбаматный заместитель, так и стерическим эффектом *о*-метильной группы, что, вероятно, даже более существенно [311].

$$OCN-R-NCO+R'OH \xrightarrow{k_1} OCN-R-NHCOOR',$$

$$OCN-R-NHCOOR'+R'OH \xrightarrow{k_2} R'OOCNH-R-NHCOOR'.$$

Энергии активации реакции 2-этилгексанола с 2,4- и 2,6-толуилендиизоцианатами равны 8,1 и 7,9 ккал/моль соответственно [312].

Арилалифатические изоцианаты, например *м*-ксилилендиизоцианат, реагируют быстрее ГМДИ более чем в 20 раз на первой стадии и в 40 раз на второй [311].

Каплан [313] оценил влияние заместителей на скорость реакций замещенных фенилизоцианатов с 2-этилгексанолом. В зависимости от природы заместителей реакционная способность изоцианатов изменяется в таком ряду: *п*-NO_2 $\geqslant$ *м*-NO_2 $\gg$ *м*-CF_3 $\geqslant$ *м*-Cl $\geqslant$ *м*-Br > *м*-NCO > *п*-NCO $\geqslant$ $\geqslant$ *п*-Cl > *м*-CH_3O > фенилизоцианат > *м*-CH_3 $\geqslant$ *п*-CH_3 > *п*-CH_3O. Естественно, что другие сильные электроноакцепторные группы, например SO_2 и $R_2P(O)$, по своему влиянию на реакционную способность сравнимы с нитрогруппой. Если изоцианатная группа находится у ацильной, ароильной или сульфонильной группы, реакционная способность ее очень резко возрастает; так, дисульфонилизоцианаты чрезвычайно энергично реагируют с соединениями с активным атомом водорода.

Кроме электронных эффектов, большое значение имеют стерические факторы, например первичные алифатические изоцианаты реагируют быстрее вторичных и третичных изоцианатов. Более низкой реакционной способностью обладают ароматические изоцианаты, содержащие заместители в *орто*-положении к изоцианатным группам. Так, метильная группа в 2,4-ТДИ понижает реакционную способность находящейся в *орто*-положении к ней изоцианатной группы, делая ее менее активной по сравнению с стерически незатрудненной *п*-NCO-группой [304]. Для некоторых изоцианатов оценен суммарный вклад стерических и электронных факторов в их реакционную способность [315].

Реакционная способность изоцианатов подробно изучена на примере взаимодействия их с такими нуклеофилами, как спирты. Следует, однако, иметь в виду, что сделанные при этом выводы могут потерять свою справедливость при переходе от спиртов к другим нуклеофилам.

Хотя влияние основных и кислых катализаторов на скорость реакции изоцианатов с соединениями с активными атомами водорода было обнаружено очень давно, на количественном уровне исследование катализа было осуществлено только в 1942 г. [316]. Тарбелл с сотр. показал, что триэтиламин — лучший катализатор, чем пиридин, хорошими катализаторами являются сильные кислоты, причем сила каталитического воздействия HCl > CCl_3COOH > CH_3COOH и кислоты Льюиса, например трехфтористого бора. В ряду исследованных этим автором соединений наиболее

эффективным катализатором оказался триэтиламин. Бейкером с сотр. [317] изучен катализ реакции арилизоцианатов со спиртами. Данные по катализу реакций с участием изоцианатов и типам применяющихся катализаторов собраны в монографиях Саундерса и Фриша [13], а также Фаркаша и Миллса [311].

Поскольку в основном кинетические исследования проводили на примере монофункциональных модельных соединений, здесь эти данные не будут рассматриваться, и все внимание будет сосредоточено на важнейших достижениях по катализу реакций изоцианатов и последних работах в этой области.

Очень эффективными катализаторами процесса полиуретанов оказались такие соединения, как триэтилендиамин (1,4-диаза-[2,2,2]-бициклооктан, ДАБЦО), который примерно в 10 раз активнее триэтиламина [311], и диацетат ди-*н*-бутилолова, который активнее триэтиламина в 2400 раз [318]. Обнаружен эффект синергизма при использовании третичного амина вместе с оловоорганическими катализаторами [318]. Хотя в большинстве случаев с помощью ИК-спектроскопии изучалась кинетика модельных реакций [314], известна работа Бритена и Джемайнхарда [319], в которой определено время гелеобразования реакции диизоцианата и полиэфиртриола молекулярного веса 3000 при 70 °C. По каталитической активности металлоорганических соединений входящие в них металлы образуют следующий ряд: Bi > Pb > > Sn [319]. Указанный способ, впоследствии автоматизированный, оказался чрезвычайно удобным для оценки различных катализаторов в условиях, близких условиям синтеза полимеров.

Изучена кинетика и катализ образования пенополиуретанов в присутствии каталитической системы октаноат двухвалентного олова — третичный амин. Показано, что третичные амины, содержащие в молекуле алифатические простые эфирные группы, катализируют реакцию спирта и изоцианата так же, как ДАБЦО. При использовании же в реакции изоцианата с водой такие эфироамины оказываются эффективнее ДАБЦО [320]. Более того, как показали Флинн и Нинортес [321], наибольшей каталитической активностью среди аминов обладает гептаметилизобигуанид. Беркас [322] обнаружил, что эффективными катализаторами реакции изоцианатов со спиртами являются N-окиси пиридина.

Механизм реакции изоцианатов с гидроксилсодержащими соединениями в присутствии третичных аминов как катализаторов нельзя считать до конца ясным. Согласно последним данным, третичный амин образует комплекс с изоцианатом [321], при реакции же изоцианата и фенола роль катализатора заключается в образовании феноксидного иона [323]. В некаталитическом процессе более вероятным считается соединение посредством водородных связей нескольких молекул спирта, нежели образование комплекса изоцианата со спиртом [324, 325].

Смит [326] исследовал механизм катализа оловянными и кобальтовыми катализаторами реакций с участием ТДИ и фенилизоцианатов. Если при реакции с фенилизоцианатом исследованные катализаторы располагались по эффективности в следующий ряд: стеарат кобальта > 2-этилгексаноат олова(II) > ДАБЦО, то в реакции с ТДИ оловосодержащее соединение оказалось намного эффективнее соединения кобальта. Автор считает возможным образование тройного комплекса всех трех реагентов.

Фриш с сотр. [327, 328] и Энтелис с сотр. [329—331] обсуждают возможность образования комплекса 1 : 1 между спиртом и дибутилдилауратом олова, нафтенатом олова и триэтиламином соответственно. Эффективными катализаторами синтеза уретанов являются тетралкилдистанноксаны [332, 333]. Феноляты олова применяют в качестве катализаторов в производстве полиуретанов [334]. Изучена также кинетика реакции мочевин и фенилизоцианата в присутствии оловосодержащих катализаторов [335.]

Для объяснения каталитического эффекта оловосодержащих соединений, вероятно, также имеет значение тот факт, что алкил- и арилизоцианаты энергично реагируют с окислами и алкоголятами олова [336].

Изучен катализ реакции диизоцианатов с полиэфиром ацетилацетонатами различных металлов, и показано, что по каталитической активности металлы образуют следующий ряд: Mn > V > Fe > Cu > Co > Cr [337]. При этом, если Вайсфельд [337] считает, что в переходном состоянии с одной изоцианатной группой связано несколько атомов металлов, то Брюннер и Оберт [338] выдвинули предположение, что при использовании в реакции спирта и изоцианата хелатного металлоорганического соединения в качестве катализатора промежуточно образуется алкоксидный комплекс металла. Эффективным катализатором реакции нитродиизоцианатов с нитродиолами оказался ацетилацетонат железа [339].

В реакции фенилизоцианата и *н*-бутанола в присутствии каприлата кобальта на стадии смешения реагентов образуется активный комплекс [340]. Оценивая ионы металлов как катализаторы, Робинс [341] разделил их на две группы: катализаторы, сохраняющие значительную активность даже в системах, содержащих стерически затрудненные изоцианаты (к ним относятся свинец, висмут и олово), и катализаторы, активность которых очень зависит от стерической доступности изоцианатной группы (в числе последних кобальт, цинк и кадмий). Робинс отмечает двойную функцию солей металлов, а именно: повышение электрофильности центрального углеродного атома изоцианатной группы и сближение молекул спирта и изоцианата (т. е. он склоняется к предположению об образовании в переходном состоянии тройного комплекса).

Считают, что свинецорганические соединения являются эффективными катализаторами реакций изоцианатов как со спиртами, так и с водой [342, 343]. Например, при исследовании гелеобразования было установлено [343], что триацетат фенилсвинца дает примерно такие же результаты, что и диоктаноат олова, и значительно превосходит последний по количеству образующейся при реакции изоцианата с водой двуокиси углерода.

В заключение еще раз обратим внимание на эффективность катализа реакции изоцианатов со спиртами. Однако несмотря на многочисленные попытки, механизм катализа раскрыт далеко не полностью. Вполне возможно, что механизм действия катализаторов меняется при переходе от одной группы соединений к другой, и именно этим объясняется невозможность создания на современном уровне знаний единой теории катализа таких реакций.

В. Реакции внедрения

К нуклеофильным реакциям изоцианатов примыкают так называемые реакции «внедрения» углерод-азотной части изоцианатной группы между, например, металл-кислородной связью окиси триалкилолова

$$R'_3Sn{-}OR'' + RNCO \longrightarrow \left[\begin{array}{ccc} R'_3Sn & \cdots & OR'' \\ \vdots & & \vdots \\ N & \cdots & C \\ R\diagup & & \diagdown O \end{array}\right] \longrightarrow R'_3Sn{-}\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{N}}{-}\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}OR''$$

Эту реакцию можно рассматривать как реакцию с четырехцентровым переходным состоянием или как видоизмененную нуклеофильную реакцию, в которой роль активного атома водорода играет группа триалкилолова. Способность рассматриваемых металлов к образованию комплексов несом-

ненно должна оказывать влияние на реакции и способствовать протеканию более согласованного процесса, аналогичного изображенному выше. В табл. 5.23 приведены многочисленные примеры реакций «внедрения». Имеется обзор по реакциям такого типа [12].

Таблица 5.23

РЕАКЦИИ ВНЕДРЕНИЯ ИЗОЦИАНАТОВ

$RN{=}C{=}O + X{-}Y \longrightarrow XN(R)COY$

Соединение X—Y	Формула	Продукты реакции с RN=C=O
Треххлористый бор	BCl_3	$ClB[N(R)COCl]_2$
Фенилдихлорборан	$C_6H_5BCl_2$	$ClB(N(R)COCl)(N(R)COC_6H_5)$
Трифенилборан	$(C_6H_5)_3B$	$C_6H_5B[N(R)COC_6H_5]_2$
Фтористый фосген	COF_2	$RN(COF)_2$
Пятихлористый фосфор [а]	PCl_5	$RN{=}PCl_3 + COCl_2$
Четырехфтористая сера [б]	SF_4	$RN{=}SF_2 + COF_2$
Алкоксиды триалкилолова	R'_3SnOR''	$R'_3SnN(R)COOR''$
Алкоксиды триалкилсвинца	R'_3PbOR''	$R'_3PbN(R)COOR''$
Алкоксиды ртути	$R'HgOR''$	$R'HgN(R)COOR''$
Ацетали	$CH_2(OR')_2$	$CH_2[N(R)COOR']_2$
Аминали	$CH_2(NR'_2)_2$	$R'_2NCH_2N(R)CONR'_2$
Ортоэфиры	$CH(OR')_3$	$(R'O)_2CHN(R)COOR'$
Аминобораны [в]	$B(NR'_2)_3$	$B[N(R)CONR'_2]_3$
Силиламины	$R'_3SiNR''_2$	$R'_3SiN(R)CONR''_2$
Силазаны	$(R'_3Si)_2NH$	$R'_3SiN(R)CONHSiR'_3$
Амиды триалкилолова	$R'_3SnNR''_2$	$R'_3SnN(R)CONR''_2$
Амиды триалкилмышьяка [в]	$As(NR'_2)_3$	$As[N(R)CONR'_2]_3$
Амиды триалкилсвинца	$R'_3PbNR''_2$	$R'_3PbN(R)CONR''_2$
Сульфенамиды	$S(NR'_2)_2$	$R'_2NSN(R)CONR'_2$
Окиси триалкилолова	$R'_3SnOSnR'_3$	$R'_3SnN(R)COOSnR'_3$

[а] Эта реакция протекает только с ароматическими изоцианатами; при взаимодействии алифатических изоцианатов с пятихлористым фосфором образуются карбонилимидоилдихлориды.

[б] При взаимодействии неорганических изоцианатов с четырехфтористой серой получается N-фторформилиминосульфодифторид ($F_2S{=}N{-}COF$).

[в] В зависимости от соотношения исходных веществ образуются аддукты 1 : 1, 2 : 1 и 3 : 1.

Кауфман и др. [408] приводят доказательства образования четырехцентрового переходного состояния при реакции силилированных аминов и фенилизоцианата. В ряде последних работ исследованы реакции внедрения изоцианатов по связям олово — кислород [409, 410], олово—фосфор [411] и свинец — кислород [412]. Получен (1 : 1)-аддукт *бис*-(диметиламино)фенилфосфина и тозилизоцианата [413].

Г. Реакции циклоприсоединения

Кроме нуклеофильных (или электрофильных) реакций, изоцианаты вступают также в различные реакции циклоприсоединения. Наиболее известным примером реакций 1,2-присоединения, по-видимому, является димеризация арилизоцианатов

$$2RN{=}C{=}O \rightleftharpoons \text{(1,3-диазетидин-2,4-дион, }(RNCO)_2\text{)}$$

При нагревании циклодимеры распадаются на исходные изоцианаты. Описаны реакции циклоприсоединения изоцианатов к различным соединениям с двойными связями [12] (табл. 5.24). Во многих случаях выделены четырех-

Таблица 5.24

РЕАКЦИИ 1,2-ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ ИЗОЦИАНАТОВ

$$A{=}B + R{-}N{=}C{=}O \longrightarrow \begin{array}{l} A{-}C{=}O \\ | \quad\;\; | \\ B{-}NR \end{array}$$

Соединения с двойной связью A=B	Формула	Продукты реакции
Олефины (енамины, кетенактали)	$\diagup{=}\diagup$	NR, O
Кетены	$R'_2C{=}C{=}O$	R'_2, O, NR, O
Альдегиды, кетоны (амиды, мочевины)	$R'_2C{=}O$	O, O, R'_2, NR $\rightarrow R'_2C{=}NR + CO_2$
Тиокарбонильные соединения	$R'_2C{=}S$	S, O, R'_2—NR $\rightarrow R'_2C{=}NR + COS$
Азометины	$R'_2C{=}NR''$	R″N, O, R'_2—NR
Карбодиимиды	$R'N{=}C{=}NR'$	R′N, O, NR, R′N
Нитрозосоединения	$R'N{=}O$	O, O, R′—N—NR $\rightarrow R'N{=}NR + CO_2$
Сульфоксиды	$R'_2S{=}O$	$RN{=}SR'_2 + CO_2$
Сульфодиимиды	$R'N{=}S{=}NR'$	R′N, O, S—NR, R′N
Алкилиденфосфораны Фосфинимиды Фосфиноксиды	$R'_3P{=}CR''_2$ $R'_3P{=}NR''$ $R'_3P{=}O$	$R''_2C{=}C{=}NR + R'_3PO$ $R''N{=}C{=}NR + R'_3PO$ $R'_3P{=}NR + CO_2$

членные циклические (1 : 1)-аддукты (**86**), изомеризующиеся в линейные (1 : 1)-аддукты (**87**), если водород присоединяется в β-положение соединения с двойными связями

H δ+ δ− H; >N C=C R′; N=C; R O ⇄ RN O; >N R′; H H; **86** ⇄ RN OH; >N; H R′

↓

$>N{-}CH{=}C(R')CONHR$

87

Четырехчленные циклические (1 : 1)-аддукты — термически нестойкие вещества, при нагревании находящиеся в равновесии с продуктами их распада. Если самый низкокипящий компонент непрерывно удалять из равновесной смеси, то отчетливо идет обменная реакция. Например, при нагревании нафтилизоцианата с дициклогексилкарбодиимидом с последующей отгонкой 1 эквивалента циклогексилизоцианата получают смешанный α-нафтилциклогексилкарбодиимид [135]

$$C_{10}H_7NCO + C_6H_{11}N{=}C{=}NC_6H_{11} \rightleftarrows C_{10}H_7N\langle C(=NC_6H_{11}), C(=O)\rangle NC_6H_{11}$$

$$\rightleftarrows C_{10}H_7N{=}C{=}NC_6H_{11} + C_6H_{11}NCO\uparrow$$

При реакции двух молекул α-нафтилизоцианата с одной молекулой дициклогексилкарбодиимида с возможно более полным удалением образующегося циклогексилизоцианата получают динафтилкарбодиимид вместе с двумя молекулами циклогексилизоцианата. С помощью «обменных» реакций можно синтезировать различные гетерокумулены (см. табл. 5.24). Довольно подробно исследованы кинетика и термодинамика реакции изоцианатов с карбодиимидами [344] и димеризации изоцианатов [345].

В зависимости от природы соединений с двойными связями, а также от того, ведут процесс с катализатором или без него, реакция циклоприсоединения может протекать по ступенчатому или согласованному механизму. Например, каталитическая димеризация фенилизоцианата идет ступенчато по следующей схеме [345]:

$$C_6H_5NCO + B: \rightleftarrows C_6H_5\bar{N}{-}C(B^+){=}O \longleftrightarrow C_6H_5N{=}C(B^+){-}O^-$$

$$C_6H_5N{=}C(B^+){-}O^- + C_6H_5NCO \rightleftarrows \underset{88}{C_6H_5N^-C(=O){-}N(C_6H_5){-}C(=O){-}B^+}$$

$$88 \rightleftarrows C_6H_5N\langle C(O^-)(B^+), C(=O)\rangle NC_6H_5 \rightleftarrows C_6H_5N\langle C(=O), C(=O)\rangle N{-}C_6H_5 + B$$

По аналогичному механизму, возможно, протекает некаталитическая димеризация и другие реакции циклоприсоединения, причем символом B обозначаются другие группы с двойными связями. Аддукт 1 : 1 может реагировать с другой молекулой изоцианата или с другим соединением, содержа-

щим двойную связь, с образованием аддуктов 2 : 1

$$R{-}NCO + A{=}B \rightleftarrows R{-}\bar{N}{-}C{=}O\,(\text{N}{-}{}^{+}A{-}B) \rightleftarrows R{-}N{-}C{=}O\,(\text{четырёхчленный цикл } A{-}B)$$

$$R{-}\bar{N}{-}C{=}O\,({}^{+}A{-}B) + R{-}NCO \longrightarrow \text{шестичленный цикл: } R{-}N,\ C{=}O,\ B,\ A,\ N{-}R,\ C{=}O$$

$$R{-}\bar{N}{-}C{=}O\,({}^{+}A{-}B) + A{=}B \longrightarrow \text{шестичленный цикл: } R{-}N,\ A,\ B,\ A,\ B,\ C{=}O$$

Выделены аддукты сульфонилизоцианатов с карбодиимидом в соотношении 1 : 1 и 2 : 1 [137].

Тримеризация изоцианатов до изоциануратов в присутствии сильных оснований легко протекает, по-видимому, по аналогичному механизму. Перед циклизацией промежуточное соединение 88 присоединяет еще одну молекулу изоцианата, давая тример [91]:

$$88 + C_6H_5NCO \rightleftarrows C_6H_5\bar{N}C(O){-}N(C_6H_5){-}C(O){-}N(C_6H_5){-}C(O){-}\overset{+}{B} \longrightarrow (C_6H_5NCO)_3 \ \text{(цикл: три группы } N{-}C_6H_5 \text{ и три } C{=}O)$$

Образование тримера ускоряется в присутствии кислот, например хлористого водорода [40].

$$RNCO + HCl \longrightarrow RNHCOCl,$$
$$RNHCOCl + RNCO \longrightarrow RNHCON(R)COCl,$$
$$RNHCON(R)COCl + RNCO \longrightarrow (RNCO)_3 \ \text{(цикл: RN, NR, N–R, три C=O)}$$

Изоцианаты могут также выступать в роли диполярофилов в обычных реакциях 1,3-циклоприсоединения [346]. Соответствующие примеры приведены в табл. 5.25 [12]. Как правило, к 1,3-системе присоединяется двойная связь углерод — азот, в отдельных случаях присоединение идет по двойной связи углерод — кислород.

В реакциях 1,4-циклоприсоединения изоцианаты, содержащие рядом с кумуленовой двойной связью карбонильные, тиокарбонильные или имидоильные группы, могут выступать как в роли диенов, так и диенофилов. Типичным примером такой реакции является димеризация тиоацилизоцианатов [347]

$$R{-}C({=}S){-}N{=}C{=}O + O{=}C{=}N{-}C({=}S){-}R \longrightarrow \text{цикл: } N,\ C(R),\ S,\ C{=}O,\ N{-}C(S){-}R,\ C{=}O$$

Таблица 5.25

РЕАКЦИИ 1,3-ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ ИЗОЦИАНАТОВ

$$RN{=}C{=}O + {}^{+}A{-}B{-}C^{-} \longrightarrow$$ (цикл R–N, A, B, C, C=O)

1,3-Система	Формула	Продукты реакции
Эпоксиды (этиленкарбонат)		(CO_2)
Циклические ангидриды		$+CO_2$
Кетокарбены		
Нитроны (N-окиси)	$R'CH{=}N(R') \rightarrow O$	
Нитрилимины	$RC{\equiv}N \rightarrow NR'$	
Азометинимины	$R_2C{=}(R') \rightarrow NR'$	
Азотистоводородная кислота	HN_3	

Вместе с тем такие высокореакционноспособные соединения, как ацетилены [348] и дегидробензол [349], вступают в реакцию 1,4-циклоприсоединения даже с фенилизоцианатом

ROC≡CH

Реакционноспособные 1,4-диполярные соединения, которые можно получить термической обработкой соответствующих исходных соединений, могут присоединять изоцианаты по реакции 1,4-циклоприсоединения. Например, при присоединении изоцианатов к иминокетоновым производным (**89**) получаются циклоаддукты (**90** и **91**) [350, 351]

89 **90** **91**

В литературе описано также внутримолекулярное фотоциклоприсоединение изоцианатов [352]. Так, при фотолизе 2-дифенилизоцианата получается смесь карбазола (**92**) и фенантридона-3 (**93**)

92 **93**

В присутствии ряда катализаторов из изоцианатов можно получить карбодиимиды. Очень эффективными катализаторами оказались в этом случае циклические соединения фосфора [258, 353]. При использовании в качестве катализаторов карбонилов металлов реакция идет через промежуточный изонитрильный комплекс [354]

$$M(CO)_n + RNCO \longrightarrow M(CO)_{n-1}(C{=}N{-}R) + CO_2,$$
$$M(CO)_{n-1}(C{=}N{-}R) + RNCO \longrightarrow R{-}N{=}C{=}N{-}R + M(CO)_n.$$

Рамирес с сотр. [355] недавно взаимодействием дикетонов с изоцианатами в присутствии триалкилфосфитов синтезировал 5-ацилгидантоины (**94**), представляющие собой исходные вещества для получения β-кето-α-аминокислот

$$RCOCOR + 2R'NCO + (CH_3O)_3P \longrightarrow \mathbf{94} + (CH_3O)_3PO$$

94

При использовании изоцианатов в реакциях Фриделя — Крафтса и Гриньяра образуются амиды. Восстановление изоцианатов литийалюминийгидридом приводит к вторичным аминам.

IV. СИНТЕЗ ПОЛИМЕРОВ И ОБЛАСТИ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ

Полимеры на основе диизоцианатов получают полимеризацией, полиприсоединением и поликонденсацией.

Полимеризация используется для синтеза полимеров на основе лишь алифатических диизоцианатов с короткими цепями. Такие диизоцианаты

вступают в реакции циклополимеризации [187, 191, 356]. Этим способом, в частности, получают циклополимеры (**95**) из этилендиизоцианата [191]

:B̄ + $OCNCH_2CH_2NCO$ ⟶ (межмолекулярная стадия) ⟶ ... (внутримолекулярная стадия) ⟶ **95**

Одним из наиболее эффективных катализаторов циклополимеризации является цианистый натрий в ДМФА, который Шашуа [357] применял при гомополимеризации моноизоцианатов.

Циклополимеризация этилендиизоцианата инициируется под действием рентгеновского излучения [187]. Однако этим способом полимеризуются только алифатические 1,2- и 1,3-диизоцианаты [187, 191]. Циклополимеры получаются также из стерически затрудненных изомеров 1,2- и 1,3-диизоцианатоциклогексанов [191, 356]. Описана термическая и фотогомополимеризация 2,4-толуилендиизоцианата [358], приводящая к образованию низкомолекулярных олигомеров неизвестного строения. Наличие в продуктах реакции карбодиимидных групп указывает на иной механизм полимеризации (см. выше — катализ карбонилами металлов). Осуществлена сополимеризация альдегидов и ароматических диизоцианатов в присутствии катализаторов анионного типа [359].

Полиприсоединение диизоцианатов к бифункциональным гидроксилсодержащим соединениям, положенное в основу синтеза полиуретанов, подробно рассмотрено в ряде монографий [13, 14, 18]. В конце этого раздела мы остановимся лишь на областях применения полиуретанов.

Фторированные полиуретаны (**96**) были синтезированы взаимодействием перфторированных диизоцианатов с фторированными сложными и простыми полиэфирами с концевыми гидроксильными группами [360]

$$OCN{-}C_6F_4{-}NCO + HO{-}R{-}OH \longrightarrow \left[{-}CONH{-}C_6F_4{-}NHCOO{-}R{-}O{-}\right]_n$$

96

Диизоцианаты легко реагируют не только с диолами, но и с другими соединениями с активными атомами водорода. При этом если при взаимодействии диизоцианатов с водой и сероводородом получается сложная смесь различных продуктов [11], то при реакции диизоцианатов с дикарбоновыми кислотами образуются смешанные ангидриды, продуктами разложения которых являются полиамиды или полимочевины вместе с ангидридами поликарбоновых кислот. Например, продуктом взаимодействия декаметилендиизоцианата с себациновой кислотой является соответствующий полиамид (**97**) [361]

$$OCN(CH_2)_{10}NCO + HOOC(CH_2)_8COOH \xrightarrow{-CO_2} -[-NH(CH_2)_{10}NHCO(CH_2)_8CO-]-_n$$

97

При использовании в такой реакции ароматических бифункциональных исходных веществ сильно возрастает роль нежелательных побочных реакций. Например, при взаимодействии МДИ с бензойной кислотой в диметилсульфоксиде образуется полидифениленметиленмочевина [362].

На реакции диизоцианатов с первичными или вторичными аминами основан синтез полимочевин. В патентах имеются многочисленные примеры

синтеза полимочевин в растворе исходя из различных диизоцианатов и диаминов, реакции образования полимочевин рассмотрены в книге Моргана [363].

Прозрачные, нерастворимые полимеры получены из (1 : 1)-аддуктов диизоцианатов и этиленимина [364].

При взаимодействии диизоцианатов с гидразином и дигидразидами карбоновых кислот образуются полисемикарбазиды. Так, реакцией МДИ и дигидразида изофталевой кислоты в диметилсульфоксиде получают полисемикарбазид (**98**) [365—367]

$$OCN-C_6H_4-CH_2-C_6H_4-NCO + H_2NNHCO-C_6H_4-CONHNH_2 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow -\left[-COHN-C_6H_4-CH_2-C_6H_4-NHCONHNHOC-C_6H_4-CONHNH-\right]_n-$$

98

Аналогично реагируют диизоцианаты с диоксимами [365, 368].

Интерес заслуживают некоторые новые способы синтеза полимеров на основе диизоцианатов. Так, межфазной поликонденсацией изоцианатобензолсульфохлоридов и диаминов получают полисульфонамидомочевины (**99**) [58, 369]

$$OCNC_6H_4SO_2Cl + H_2N-R-NH_2 \longrightarrow -[-NHCONHC_6H_4SO_2NH-R-]_n- .$$

99

Амидная NH-группа, соседняя с сульфоновой группой, настолько кислая, что образует соли [52]. Взаимодействием гликолей и хлорангидридов изоцианатокарбоновых кислот синтезируют полиэфироуретаны [370].

На основе диизоцианатов двухстадийной поликонденсацией получены высокотермостойкие полигетероарилены. Так, при взаимодействии 4,4'-диамино-3,3'-дифенилдикарбоновой кислоты и *п*-фенилендиизоцианата образуется полимочевина (**100**), при последующей циклодегидратации которой при 160—180 °С получают полигетероарилены (**101**). При термической перегруппировке **101** превращается в поли-3,3'-*п*-фенилен-6,6'-бисхиназолиндион (**102**), отличающийся очень высокой термостойкостью [371].

$$HOOC(H_2N)C_6H_3-C_6H_3(NH_2)COOH + OCN-C_6H_4-NCO \longrightarrow$$

$$\left[-NHCONH-C_6H_3(COOH)-C_6H_3(COOH)-NHCONH-C_6H_4-\right]_n$$

100

$\downarrow -H_2O$

$$\left[-N{=}C\langle O, NH\rangle\ldots-C_6H_4-\right]_n$$

101

101 $\xrightarrow{\Delta}$ [polymer structure]

102

К полиприсоединению относятся также реакции 1,2-, 1,3- или 1,4-циклоприсоединения. Енамины, например **103**, реагируют с МДИ по реакции 1,2-циклоприсоединения, после чего перегруппировываются в полиамиды (**104**), гидролизующиеся муравьиной кислотой в ДМФА с образованием кетополимеров (**105**) [372]

+ OCN–C_6H_4–CH_2–C_6H_4–NCO

103

[–NHCO–...–CONH–C_6H_4–CH_2–C_6H_4–]$_n$

104

H^+

[–NHCO–...–CONH–C_6H_4–CH_2–C_6H_4–]$_n$

105

Повышенный интерес к получению полимеров на основе диизоцианатов с помощью реакций 1,3-циклоприсоединения обусловлен доступностью и разнообразием мономеров, применяющихся в паре с диизоцианатами. На основе диглицидилового эфира бисфенола А (**106**) и ТДИ синтезированы линейные поли-2-оксазолидиноны (**107**) [373]

CH_3, NCO, NCO + CH_2–CH–CH_2O–C_6H_4–C(CH_3)$_2$–C_6H_4–OCH_2–CH–CH_2 →

106

→ [... CH_3 ... N ... CH_2O–C_6H_4–C(CH_3)$_2$–C_6H_4–OCH_2–]$_n$

107

Различные карбонил-, имидоил- и тиоацилизоцианаты легко вступают в реакции 1,4-циклоприсоединения. При использовании в таких реакциях дифункциональных соединений образуются соответствующие полимеры: так, при стоянии карбонилдиизоцианат превращается в полиоксадиазинди-

он-2,4 (**108**) [99]

108

По-видимому, аналогичным образом должен вести себя винилизоцианат.

При нагревании диизоцианатов в присутствии фосфорсодержащих соединений как катализаторов получаются поликарбодиимиды (**109**) [353]

$$OCN-R-NCO \xrightarrow{-CO_2} -[-N{=}C{=}N-R-]_n-$$

109

Таким способом можно синтезировать диизоцианаты, содержащие карбодиимидные связи [258, 353].

Приведенных примеров, вероятно, достаточно для демонстрации возможностей, возникающих при использовании диизоцианатов в синтезе полимеров. Вместе с тем необходимо подчеркнуть, что широкое практическое применение получили лишь полимеры на основе диизоцианатов и сложных или простых полиэфиров с концевыми гидроксильными группами.

За те двадцать лет, которые прошли после получения Байером впервые полиуретанов из изоцианатов [4, 14], области практического использования этих полимеров стали необычайно многообразными. Число патентов по полиуретанам уже превышает тысячу, причем эти полимеры находят все более и более широкое применение в виде гибких, полужестких, жестких пенопластов, эластомеров, покрытий, клеев, синтетических волокон и т. д.

Выпускают два типа эластичных пенополиуретанов — на основе сложных полиэфиров и на основе простых полиэфиров. Первые применяются для дублирования тканей при изготовлении ковриков-подстилок и упаковочных материалов, вторые — при изготовлении мягкой мебели. Для этих целей используются, главным образом, ТДИ * и МДИ **.

Формованные блоки или листы получают одностадийным или двухстадийным способами, а также через образование преполимеров. Все эти способы включают стадии дозирования, смешения и разлива. Вместе с основными компонентами в композиции вводят различные добавки, в том числе поверхностно-активные кремнийорганические соединения; пенообразователи, в качестве которых применяются фреоны или вода; катализаторы, чаще всего смесь октаноата олова и триэтилендиамина. Окрашенные пенопласты получают с применением различных пигментов.

Степень ветвления макромолекул можно регулировать варьированием функциональности двух основных компонентов, что позволяет получать большой набор различных полиуретанов. Из полужестких пенопластов на основе разветвленных простых полиэфиров и диизоцианатов изготовляются защитные подушки, подголовники, подлокотники, применяемые в автомобилях для большей безопасности и комфорта. Основным преимуществом таких пенопластов является их хорошая демпфирующая способность.

---

* ТДИ выпускается в США рядом фирм в виде смеси различных изомеров под фирменными наименованиями: наконейт 65, 80, 100 и 4040; ксилен Т, ТМ, ТМ-65 и TIC; мондур TD, TD-80, TDS и МТ-40; найекс TDI-P и TDR, TDI-80 и вибратек 4080.

** МДИ выпускается в США рядом фирм под фирменными названиями: айзонейт 125M, 125MF и 143L; мультратен М; наконейт 300; ксилен М и ксилен М-50, продукты 2002 и 2006.

Жесткие пенопласты * изготовляют из полифункциональных изоцианатов типа МДИ и полифункциональных гидроксилсодержащих компонентов. Экономически более выгодны не сложные, а простые полиэфиры с гидроксильными группами. Так как такие пенопласты отличаются очень низкой теплопроводностью, прежде всего они находят применение в качестве изоляционного материала. Жесткие пенополиуретаны применяются для изоляции домов, хранилищ, трубопроводов, судов, дорожных машин, автофургонов и рефрижераторов. Они используются также в качестве кровельных и строительных материалов. Высокоплотные жесткие легкие пенопласты с хорошими конструкционными свойствами применяются в производстве мебели.

Создание на основе полиуретанов эластомерных материалов относится к числу наиболее перспективных областей использования этих полимеров. Например, волокна типа спандекс могут заменить резиновую жилу из каучука и широко используются для изготовления одежды. Литые эластомерные полиуретаны применяются для изготовления деталей машин, демпферов, шин и т. д. Обширный круг других областей применения таких эластомеров включает как пневматические шины для электрокаров, так и бесшовные покрытия полов, обувные подметки и компоненты связующих для ракетных топлив. В последнее время литые полиуретаны на основе светостойких алифатических диазоцианатов успешно используются в оптических целях и в покрытиях. К числу достоинств таких эластомеров относятся высокое сопротивление истиранию, высокая прочность к надрыву, прекрасная демпфирующая способность, твердость, высокая эластичность, сопротивление к действию растворителей и устойчивость при длительном выдерживании в атмосфере кислорода и озона. Отдельные виды преполимеров и материалов для экструзии выпускаются под фирменными названиями: вулколан, хемигум SL, вулкапрен А, адипрен, эстан, тексин и пеллетен.

Эластомерные полиуретаны получают одностадийным способом или через получение преполимеров. Эластичность их регулируют добавкой таких веществ, как диолы, диамины и гидразины. Из выпускаемого гранулированного термопластичного материала литьем под давлением можно изготовлять изделия самых различных форм и назначения.

Светостойкие полиуретаны на основе алифатических изоцианатов наносят на бумагу, дерево, ткани, кожу, металлы и другие подложки, получая пленки с великолепной адгезией, прекрасной глянцевой поверхностью, низкой проницаемостью, высокими стойкостью к действию растворителей и сопротивлением истиранию, погодостойкостью и хорошими диэлектрическими характеристиками. Кожаные и текстильные изделия, эмалированные провода и краски с полиуретановыми покрытиями отличаются повышенным качеством.

Полиуретановые клеи обладают высокой адгезией и эластичностью. При этом, если раньше применялись клеи на основе трифенилметантриизоцианата, то теперь их вытеснили значительно более дешевые материалы на основе полиарилизоцианатов. Склеивание эластомеров с металлами, деревом, кожей и другими материалами осуществляется весьма просто.

Обработкой ткани и кожи полиуретанами и полимочевинами улучшают их окрашиваемость и водоотталкивающие свойства. Искусственная кожа с верхним слоем из полиуретана отличается высокой стойкостью к истиранию.

Диизоцианаты и полимеры на их основе находят широкое применение в различных областях. Этот вопрос освещен в книгах [13, 14, 18].

---

* Такие продукты выпускаются в США под названиями: PAPI^R и айзонейт 390P мондур MR, NCO-10, NCO-20 и NCO-120, супрасек DN и AFPI.

ДОПОЛНЕНИЕ

Большой интерес вызывает гомополимеризация изоцианатов с образованием полиамидов-1,1. Хотя в опубликованных работах речь идет главным образом о закономерностях образования [443—447] и структуре [448—450] полимеров на основе моноизоцианатов, в том числе и оптически активных полимеров [451], имеются данные и об использовании в такой реакции некоторых диизоцианатов [452, 453]. Представляет интерес циклополимеризация *цис*- и *транс*-1,3-диизоцианатоциклогексанов [453]. Ароматические *о*-диизоцианаты самопроизвольно превращаются в гомополимеры типа полиамидов-1,1 [454].

Установлено [455—458], что из полиизоциануратов можно получить ячеистые материалы с высокой огнестойкостью, что послужило толчком к развитию работ в области тримеризации полиизоцианатов.

Полиуретаны и полиамиды синтезированы на основе полиизобутиленов с концевыми гидроксильными и карбоксильными группами [459]. Поликарбодиимиды получены полимеризацией диизоцианатов в присутствии фосфоленоксида как катализатора [460].

Изоцианаты используются в синтезе самых разнообразных полигетероариленов. Высокотермостойкие полимеры получены взаимодействием диизоцианатов с эфирами диоксиарилдикарбоновых кислот [461]. На основе диизоцианатов и бисглицинов синтезированы полигидантоины [462, 463], в синтезе полихиназолиндионов в качестве исходных веществ используются или диизоцианаты и диаминодикарбоновые кислоты [464], или диэфиродиизоцианаты и диамины [465].

Высокотермостойкие полииминоимидазолидиндионы и полипарабановые кислоты синтезированы поликонденсацией диизоцианатов и цианистого водорода [466]. Поликонденсацией диизоцианатов и диэпоксидов получены высокомолекулярные полиоксазолидиноны [467, 468]. Взаимодействием ряда замещенных аминов и диизоцианатов синтезированы замещенные полимочевины, циклизация которых приводит к образованию полигидроурацилов и полииминоимидазолидинонов [469]. Сложной нерегулярной структурой отличаются полимеры на основе шиффовых оснований и диизоцианатов [470].

Высокотеплостойкие и огнестойкие полиимидные пенопласты получены взаимодействием полиизоцианатов с диангидридами тетракарбоновых кислот [471, 472]. Поликонденсацией полиизоцианатов и тримеллитового ангидрида синтезированы полиамидоимиды, находящие применение в пенопластах и монолитных изделиях [473—475]. Линейные полиимиды получают взаимодействием диизоцианатов с диангидридами тетракарбоновых кислот [472, 476—478]. Изучены некоторые закономерности этой сложной реакции [471, 478—480]. В недавно опубликованном обзоре [481] рассмотрен синтез полигетероариленов из полиизоцианатов.

V. АНАЛИТИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ

Для идентификации и количественного анализа применяются как спектральные, так и химические методы.

В ИК-спектрах изоцианатов имеется интенсивная характеристическая полоса поглощения в области 2300—2200 $см^{-1}$, обусловленная асимметрическими валентными колебаниями кумуленовой двойной связи.

Поскольку мало других функциональных групп, имеющих сильные полосы поглощения в указанной области, то с помощью этой полосы удобно определять изоцианаты в сложной реакционной смеси. На положение полосы поглощения изоцианатной группы в некоторой степени влияют сопряже-

ние и соседние полярные группы: ацилизоцианаты поглощают при 2275— 2225 $см^{-1}$ [42], тиоацилизоцианаты при 2235—2218 $см^{-1}$ [374], а сульфонилизоцианаты при 2240—2220 $см^{-1}$ [10].

Метод инфракрасной спектроскопии широко применяется для определения количества непрореагировавшего изоцианата в жестких пенополиуретанах [375, 376] и при изучении кинетики реакций с участием изоцианатов [314]. Определяют также поглощение алифатических и ароматических изоцианатов в ближней инфракрасной области, найдена корреляция между длиной цепи и разветвлением [377].

Для идентификации изоцианатов используется также метод ПМР-спектроскопии. Особенно удобно анализировать этим методом алифатические изоцианаты, имеющие α-углеродные атомы [12].

Методом ПМР анализируют растворы полиуретанов в треххлористом мышьяке при 100 °С, при этом удается определить диизоцианатный компонент и остаток сложного или простого полиэфира [378]. Анализ изоцианатов и их производных часто проводят в растворах диметилсульфоксида и диметилацетамида [379].

Проведен масс-спектрометрический анализ алифатических [380] и ароматических [381] изоцианатов.

Несмотря на то что при идентификации и анализе изоцианатов спектральными методами получаются достаточно хорошие результаты, наиболее широко применяемым аналитическим способом определения изоцианатных групп все же остается количественное титрование их анилином или ди-*н*-бутиламином, впервые предложенное Шпильбергером [382]. Известны различные модификации этого способа анализа [383, 384]. Титрование изоцианатов ди-*н*-бутиламином в США стало стандартным методом анализа этих веществ [385]. Разработан также микрометод титрования *н*-бутиламином с метиловым красным в качестве индикатора [386].

С помощью титрования ди-*н*-бутиламином можно определять концевые группы в преполимерах. Для анализа небольших количеств свободного изоцианата в полимерных составах можно воспользоваться колориметрическим методом Кубица [387], который заключается в том, что полимер титруют *н*-бутиламином в тетрагидрофуране, а непрореагировавший *н*-бутиламин определяют в присутствии малахитового зеленого. Другой способ определения свободного изоцианата основан на различии в растворимости между диизоцианатами и их производными. Так, путем экстракции преполимеров инертным растворителем, например гексаном, можно селективно удалить диизоцианат, количество которого затем очень точно определяют титрованием ди-*н*-бутиламином [388].

Толуилендиизоцианат дает характерную окраску при обработке нитритным ионом в растворе спирта [389, 900]. Однако более эффективно следы толуилендиизоцианата определять с помощью газовой хроматографии с электронозахватным детектором [391].

Другой метод определения следов диизоцианатов заключается в гидролизе диизоцианатов до соответствующих аминов с последующим диазотированием их и азосочетанием с N-1-нафтилэтилендиамином [392] или реакцией диаминов с тиотритиазилхлоридом [393].

Для определения диизоцианатного компонента в полиуретанах полимер подвергают гидролизу в 50%-ной серной кислоте. Образующийся диамин отделяют и анализируют обычными методами [394].

Соотношение изомеров в толуилендиизоцианате оценивают с помощью инфракрасной спектроскопии [395] и измерения диэлектрической проницаемости [396]. Для этого можно воспользоваться также газовой хроматографией [397] и методом протонного магнитного резонанса [398]. При анализе диизоцианатов этими методами могут быть использованы такие устойчивые легко получаемые производные их, как бисметилкарбаматы [379].

Определение эквивалентных весов изоцианата
(усовершенствованный метод ASTM D1638-59T)

Оборудование

1. Колбы Эрленмейера объемом 250 мл с шлифованными пробками.
2. Два мерных цилиндра, один на 25 мл, другой на 100 мл.
3. Одна пипетка на 20 мл.
4. Водяные холодильники и нагревательные плитки.
5. Одна бюретка на 50 мл.
6. Магнитная мешалка.

Реактивы

1. Толуол (сухой).
2. Ди-*н*-бутиламин (~40 н.).
3. Метанол (абсолютированный).
4. Соляная кислота (1 н.).
5. Индикатор: бромфеноловый синий.

Приготовление растворов

1. Раствор ди-*н*-бутиламина. Взвешивают 260 г ди-*н*-бутиламина в мерной колбе емкостью 1 л. Разбавляют до метки сухим толуолом и энергично встряхивают.
2. Раствор бромфенолового синего. В 100 мл метанола растворяют 0,1 г бромфенолового синего.
3. Остальные реактивы используют в готовом виде.

Методика анализа

1. В колбе взвешивают 2—3 г анализируемого образца.
2. Растворяют образец в 25 мл толуола.
3. Пипеткой в колбу вносят 20 мл ди-*н*-бутиламина и закрывают колбу пробкой.
4. В другой колбе готовят холостую пробу: смешивают 25 мл толуола и 20 мл ди-*н*-бутиламина, колбу закрывают пробкой.
5. Кипятят образец и холостую пробу с обратным водяным холодильником при температуре порядка 120 °С (см. примечание 4).
6. 15 мл толуола смывают вещество, попавшее на стенки колбы, охлаждают и приливают 100 мл абсолютного метанола.
7. Добавляют индикатор и титруют пробы при непрерывном перемешивании 1 н. HCl до появления желтой окраски.

Расчеты

$$\frac{\text{Вес образца}}{(V_0 - V)\,N(\text{HCl})} \times 1000 = \text{Эквивалентный вес},$$

где V_0 — количество (мл) соляной кислоты, пошедшей на титрование холостой пробы; V — количество (мл) соляной кислоты, пошедшей на титрование образца; N — нормальность соляной кислоты.

$$\frac{\text{Вычисленный эквивалентный вес}}{\text{Теоретический эквивалентный вес}} = \text{Содержание основного вещества (\%)}.$$

Примечания

1. Холостую пробу нужно готовить ежедневно. Концентрация ди-*н*-бутиламина не остается постоянной, что особенно важно при низкой концентрации основного вещества в образце.

2. Пользуйтесь только сухим толуолом, недопустимо держать образец в чистом толуоле, не содержащем ди-*н*-бутиламина. Влага может поглощаться образцом и толуолом, что отражается на конечных результатах.

3. Применяйте водяные холодильники, а не воздушные. При кипячении с воздушными холодильниками получаются неверные результаты.

4. Алифатические изоцианаты необходимо кипятить в течение примерно 15 мин и охлаждать также в течение 15 мин. Ароматические изоцианаты следует кипятить в течение примерно 30 мин и охлаждать в течение 15 мин. Полимеры необходимо кипятить в течение 45 мин и охлаждать в течение 15—20 мин.

5. При кипячении в колбе может выпадать осадок, растворяющийся обычно при добавлении метанола.

6. При анализе необходимо делать две параллельные пробы, причем расхождение между результатами в параллельных пробах не должно превышать 1%.

VI. ХРАНЕНИЕ ДИИЗОЦИАНАТОВ И УСЛОВИЯ РАБОТЫ С НИМИ

Поскольку изоцианаты, как правило, характеризуются высокой реакционной способностью, при работе с ними необходимо соблюдать определенные меры предосторожности. Наиболее распространенной и опасной примесью в диизоцианатах является вода. Образование нерастворимого осадка мочевин указывает на недостаточность мер по защите изоцианатов от влаги воздуха или влаги в оборудовании, использующемся при транспортировке изоцианатов. Из-за низкого эквивалентного веса воды небольшого количества ее достаточно для «отравления» больших количеств изоцианата. Положение усугубляется еще и тем, что в замкнутых системах в результате выделения при взаимодействии изоцианата с водой двуокиси углерода может сильно повышаться давление

$$2RNCO + H_2O \longrightarrow RNHCONHR + CO_2.$$

Другая проблема, с которой приходится считаться при хранении изоцианатов, является их самопроизвольная димеризация или тримеризация

```
                  O
                  ‖
                  C
                 / \
2RNCO ⇄  R—N     N—R
                 \ /
                  C
                  ‖
                  O
```

```
                  O
                  ‖
                  C
                 / \
            R—N     N—R
3RNCO ⟶      |       |
              C       C
             //\     /\\
            O    N     O
                 |
                 R
```

Весьма просто избежать тримеризации, протекающей эффективно лишь в присутствии таких катализаторов, как третичные амины, алкоксиды, фосфины. Значительно труднее подавить образование димера, идущее в отсутствие катализаторов чисто термически, поэтому скорость димеризации можно уменьшить лишь хранением изоцианатов при пониженных температурах [182, 398].

В этой связи интересно отметить, что скорость димеризации не прямо пропорциональна температуре реакции: вблизи температуры плавления кристаллического изоцианата на кривой имеется перегиб. При сравнимых температурах скорость образования димера в кристаллическом твердом изоцианате намного выше скорости димеризации в жидкости; это, вероятно, обусловлено тем, что расположение молекул в твердом состоянии благоприятствует образованию димера.

ТДИ при хранении при комнатной температуре димеризуется очень медленно, долгое время на холоду можно хранить в твердом состоянии МДИ [398]. *о*-Толидиндиизоцианат очень устойчив в твердом состоянии даже при комнатной температуре [182]. Это возможно обусловлено тем, что изоцианатные группы в нем защищены *о*-метильной группой. Нет данных об образовании димеров из алифатических изоцианатов. При продаже изоцианатов к ним прилагается инструкция по правилам хранения.

Изоцианаты можно защищать от вредных атмосферных воздействий с помощью капсулирования, что позволяет длительно хранить их вместе с другими активными ингредиентами [399]. До тех пор пока капсулирующая оболочка не разрушена, реакция не идет, поэтому опасность преждевременной полимеризации практически сведена к нулю.

Как правило, изоцианаты — токсичные вещества, поэтому при работе с ними следует соблюдать особую осторожность. При заглатывании человек довольно хорошо переносит даже сравнительно большие количества изоцианатов, однако при вдыхании даже значительно меньших доз развиваются симптомы острого отравления. Высокая токсичность изоцианатов при вдыхании делает их особенно опасными для лиц, работающих с этими веществами. При этом менее летучие изоцианаты являются и менее токсичными (см. табл. 5.26). Максимально допустимая концентрация ТДИ и МДИ при постоянном воздействии их составляет 0,02 $млн^{-1}$. При такой дозе запах изоцианатов еще не ощущается [400].

Таблица 5.26

ТОКСИЧНОСТЬ ДИИЗОЦИАНАТОВ

Диизоцианат	LD_{50} [а], г/кг	LC_{50} [б], $млн^{-1}$	МДК [в]	Литература
Гексаметилендиизоцианат	0,35—1	44—370		402, 404, 405
Ксилилендиизоцианат	0,84			405
п-Фенилендиизоцианат	0,9			402
Толуилендиизоцианат	1,95—5,8	4—13,5	0,02	402, 404, 406
п,п'-Дифенилметандиизоцианат	>31,6		0,02	402
Длинноцепочечный алифатический диизоцианат	34,6			407

[а] Смертельная доза при приеме внутрь в граммах на 1 кг веса тела животного.
[б] Смертельная концентрация при вдыхании паров.
[в] Максимально допустимая концентрация при продолжительном непрерывном воздействии.

Чем более летуч диизоцианат, тем он более сильный лакриматор. Если применение изоцианатов связано с их пульверизацией, то допустимые концентрации уже не определяются их летучестью [400, 401]. В таких случаях следует использовать соответствующие средства для защиты дыхания (противогазы, маски и т. п.). Работать с изоцианатами всегда нужно в вытяжных шкафах или хорошо вентилируемых помещениях.

Многие изоцианаты раздражающе действуют на кожу и глаза [26, 402], от МДИ на коже появляются пятна. Особенно часто поражаются руки аппаратчиков, работающих с некоторыми неотвержденными формовочными композициями [403]. Часто у работающих с диизоцианатами наблюдалась аллергия. При повторных воздействиях раздражение могут вызывать даже очень небольшие количества изоцианатов [400, 402].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Wurtz A.*, Compt. Rend., **27**, 242 (1848).
2. *Hentschel W.*, Ber., **17**, 1284 (1884).
3. *Staudinger H.*, *Hauser E.*, Helv. Chim. Acta, **4**, 861 (1921).
4. *Bayer O.*, Angew. Chem., **59**, 257 (1947).
5. Chem. Eng. New., Jan. 25, 1971.
6. *Siefken W.*, Ann., **562**, 75 (1949).
7. *Saunders J. H.*, *Slocombe R. J.*, Chem. Rev., **43**, 203 (1948).
8. *Arnold R. G.*, *Nelson J. A.*, *Verbanc J. J.*, Chem. Rev., **57**, 47 (1957).

9. *Wilson C. V.*, Organic Chemical Bulletin (published by the Research Laboratories of the Eastman Kodak Company), **35**, 2, 3 (1963).
10. *Ulrich H.*, Chem. Rev., **65**, 369 (1965).
11. *Petersen S.*, Ann., **562**, 205 (1949).
12. *Ulrich H.*, Cycloaddition Reactions of Heterocumulenes, Academic Press, New York, 1967, pp. 177—191.
13. *Саундерс Дж. Х.*, *Фриш К. К.*, Химия полиуретанов, часть I и II, «Химия», М., 1968.
14. *Bayer O.*, Das Diisocyanat-Polyadditionsverfahren, Carl Hauser, Münich, 1963.
15. *Ferrigno T. H.*, Rigid Plastic Foam, Reinhold, New York, 1963.
16. *Healy T. T.*, Polyurethane Foams, Iliffe Books, London, 1964.
17. *Phillips L. N.*, *Parker D. B. V.*, Polyurethanes, Iliffe Books, London, 1964.
18. *Dombrow B. A.*, Polyurethanes, 2nd ed., Reinhold, New York, 1965. (Есть перевод первого издания: *Домброу Б. А.*, Полиуретаны, Госхимиздат, М., 1961.)
19. *Petersen S. et al.*, in Houben-Weyl, «Methoden der Organischen Chemie», 4th ed., Vol. 8, 1952, p. 119.
20. *Lichty J. G.*, *Seeger N. V.*, пат. США 2362648 (1944); C.A., **39**, 2764 (1945).
21. *Burgoine E.*, *New R. G. A. A.*, англ. пат. 574222 (1945); *Gutsell E. S.*, *Jr.*, пат. США 3262960 (1966).
22. *Allen T. C.*, *Chadwick D. H.*, пат. США 2733254 (1956); C.A., **50**, 13093 (1956).
23. *Thompson W. W.*, пат. США 2689861 (1954); C.A., **49**, 11712 (1955).
24. *Slocombe R. J.*, *Hardy E. E.*, *Saunders J. H.*; *Jenkins R. L.*, J. Am. Chem. Soc., **72**, 1888 (1950).
25. *Hentrich W.*, *Engelbrecht H. J.*, пат. США 2261156 (1941); C.A., **36**, 1045 (1942).
26. *Kirk R. E.*, *Othmer D. F.*, Eds., Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 12, Interscience, New York, 1967, p. 45.
27. *Demers F. X.*, *Fink T. R.*, пат. США 2938054 (1960); C.A., **54**, 19592 (1960).
28. *Klauke E.*, *Bayer O.*, пат. США 3253010 (1966); пат. ФРГ 1154091 (1963); C.A., **60**, 457 (1964).
29. *Rausch K. W.*, *Martel R. F.*, *Sayigh A. A. R.*, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. and Dev., **3**, 125 (1964).
30. Chem. Eng. News, Oct. 24, 1966, p. 38.
31. *Bayer O.*, *Schröter R.*, *Siefken W.*, *Wagner K.*, пат. США 3232973 (1966); пат. ФРГ 1110859 (1961); C.A., **55**, 27970 (1961).
32. *Schmitt K.*, *Gude F.*, *Rindtorff K.*, *Jr.*, *Disteldorf J.*, пат. ФРГ 1102785 (1965); C.A., **63**, 17933 (1965).
33. *Schmitt K.*, Angew. Chem., Int. Ed., **6**, 375 (1967).
34. *Rainer N. B.*, пат. США 3218345 (1966).
35. *Bortnick N. M.*, пат. США 2692275 (1954); C.A., **49**, 11699 (1955).
36. *Hurwitz M. D.*, *Auten R. W.*, пат. США 2728787 (1955); C.A., **50**, 10770 (1956).
37. *Garber J. D.*, *Gasser R. A.*, *Wasserman D.*, франц. пат. 1351368 (1964); C.A., **60**, 15740 (1964); канадск. пат. 727644 (1966).
38. *Brotherton T. K.*, *Lynn J. W.*, франц. пат. 1353461 (1964); C.A., **61**, 574 (1964); пат. США 3162664 (1964), 3256220 (1966).
39. *Brotherton T. K.*, *Lynn J. W.*, *Knopf R. J.*, бельг. пат. 635304 (1963); C.A., **61**, 11909 (1964).
40. *Ulrich H.*, *Tilley J. N.*, *Sayigh A. A. R.*, J. Org. Chem., **29**, 2401 (1964).
41. *Sayigh A. A. R.*, *Tilley J. N.*, *Ulrich H.*, J. Org. Chem., **29**, 3344 (1964); пат. США 3275618 (1966).
42. *Ulrich H.*, *Tucker B.*, *Sayigh A. A. R.*, J. Org. Chem., **31**, 2658 (1966); *Ulrich H.*, пат. США 3330848 (1967).
43. *Ulrich H.*, *Sayigh A. A. R.*, Angew. Chem., Int. Ed., **5**, 704 (1966).
44. *Johnson C. K.*, J. Org. Chem., **32**, 1508 (1967).
45. *Waltmann E.*, *Wolf E.*, пат. США 2346202; C.A., **38**, 3990, 4957 (1944).
46. *Eilingsfeld H.*, *Seefelder M.*, *Weidinger H.*, Angew. Chem., **72**, 836 (1960).
47. *Speziale A. J.*, *Smith L. R.*, J. Org. Chem., **27**, 3742 (1962); *Speziale A. J.*, *Smith L. R.*, *Fedder J. E.*, ibid., **30**, 4306 (1965).
48. *Steyermark P. R.*, J. Org. Chem., **28**, 586 (1963).
49. *Krzikalla H.*, пат. США 2666787 (1954); C.A., **48**, 3995 (1954).
50. *Smith J.*, *Jr.*, *Brotherton T. K.*, *Lynn J. W.*, J. Org. Chem., **30**, 1260 (1965).
51. *Ulrich H.*, пат. США 3330848 (1967).
52. *Taylor L. D.*, *Plukar M.*, *Rubin L. E.*, Polym. Lett., **5**, 73 (1967).
53. *Piggott H. A.*, *Statham F. S.*, англ. пат. 485761 (1938); C. A., **32**, 7926 (1938).
54. *Chabrier P.*, Compt. Rend., **214**, 362 (1942).
55. *Ulrich H.*, *Tucker B.*, *Sayigh A. A. R.*, Angew. Chem., Int. Ed., **6**, 636 (1967).
56. *Mukaiyama T.*, *Fumisawa T.*, *Mitsunobo O.*, Bull. Chem. Soc. (Jap.), **35**, 1104 (1962); C.A., **57**, 9733 (1962).
57. *Ulrich H.*, *Tucker B.*, *Sayigh A. A. R.*, J. Org. Chem., **32**, 4052 (1967).
58. *Alberino L. M.*, *Ulrich H.*, *Sayigh A. A. R.*, J. Polymer Sci., **A5**, 3212 (1967).
59. *Schroeter G.*, Ber., **42**, 2336, 3356 (1909).

60. *Curtius T., Hechtenberg W.*, J. Prakt. Chem., **105**, 289 (1923); *Curtius T., v. Brüning G., Derlon H.*, ibid., **125**, 63 (1930).
61. *Смит П. А. С.*, «Органические реакции», т. 3, ИЛ, М., 1951, стр. 322.
62. *Pyman F. L.*, J. Chem. Soc., **103**, 852 (1913).
63. *Acott B., Beckwith A. L. J., Hassanali A., Redmond J. W.*, Tetrahedron Lett., **1965**, 4039; *Acott B., Beckwith A. L. J.*, Chem. Comm., **1965**, 151.
64. *Baumgarten H. E., Staklis A.*, J. Am. Chem. Soc., **87**, 1141 (1965).
65. *Rand L., Albinak M. J.*, J. Org. Chem., **25**, 1837 (1960); *Rand L., Dolinski R. J.*, J. Org. Chem., **30**, 48 (1965).
66. *Yale H. L.*, Chem. Rev., **33**, 209 (1943).
67. *Cupery M. E.*, пат. США 2346665 (1944); C.A., **38**, 5845 (1944).
68. *Dickey J. B., Straley J. M., Stanin T. E.*, пат. США 2394597 (1946); C.A., **40**, 2848 (1946).
69. *Bachman G. B., Goldmacher J. E.*, J. Org. Chem., **29**, 2576 (1964).
70. *Berndt D. C., Adams W. J.*, J. Org. Chem., **31**, 976 (1966).
71. *Jones L. W.*, Amer. Chem. J., **42**, 515 (1909); **48**, 5 (1912); J. Am. Chem. Soc., **38**, 413 (1917).
72. *Berndt D. C., Schechter H.*, J. Org. Chem., **29**, 916 (1964).
73. *Lwowski W., Maricich T. J., Mattingly T.*, J. Am. Chem. Soc., **85**, 1200 (1963).
74. *Wawzonek S., Gueldner R. C.*, J. Org. Chem., **30**, 3031 (1965).
75. *Smith R. F., Briggs P. C.*, Chem. Comm., **1965**, 120.
76. *Gibson M. S., Murray A. W.*, J. Chem. Soc., **1965**, 880.
77. *McKillip W. J., Clemens L. M., Haugland R.*, Can. J. Chem., **45**, 2613 (1967); *McKillip W. J., Slogel R. C.*, ibid., **45**, 2619 (1967); *Slogel R. C., Blomquist A. E.*, ibid., **45**, 2625 (1967).
78. Бельг. пат. 686027 (1967).
79. *Puttner R., Hafner K.*, Tetrahedron Lett., **1964**, 3119.
80. *Kreher R., Berger G. H.*, Tetrahedron Lett., **1965**, 369.
81. *Huisgen R., Anselme J. P.*, Chem. Ber., **98**, 2998 (1965).
82. *Anselme J. P.*, Chem. Ind. (London), **1966**, 1794.
83. *McConaghy J. S., Lwowski W.*, J. Am. Chem. Soc., **89**, 2357 (1967).
84. *Barclay R., Jr., Kurkjy R. P.*, пат. США 3076007 (1963).
85. *Bortnick N. M., Luskin L. S., Hurwitz M. D., Rytina Q. W.*, J. Am. Chem. Soc., **78**, 4358 (1956).
86. *Hofmann A. W.*, Ber., **3**, 653 (1870).
87. *Wenker H. J.*, J. Am. Chem. Soc., **58**, 2608 (1936).
88. *Müller G., Merten R.*, пат. ФРГ 1207378 (1965); франц. пат. 1381845 (1964); C.A., **62**, 11687 (1965).
89. *Pelster H., Muehlbauer E., Delfs O.*, бельг. пат. 631961 (1963); C.A., **61**, 6919 (1964).
90. *Will W., Bielschowski O.*, Ber., **15**, 1309 (1882).
91. *Ulrich H., Tucker B., Sayigh A. A. R.*, J. Org. Chem., **32**, 3938 (1967).
92. *Sowa F. J.*, пат. США 3013045 (1961); C.A., **56**, 8632 (1962).
93. *Stamm W.*, J. Org. Chem., **30**, 693 (1965).
94. *Goubeau J., Paulin D.*, Chem. Ber., **93**, 1111 (1960).
95. *Morschel H., Skopalic C.*, пат. США 3190905 (1965); пат. ФРГ 1154090 (1963); C.A., **60**, 2758 (1964).
96. *Staab H. A.*, Angew. Chem., Int. Ed., **1**, 351 (1962).
97. *Tilley J. N., Sayigh A. A. R.*, J. Org. Chem., **28**, 2076 (1963).
98. *Harada R., Hayashi M.*, японск. пат. 1740 (1967); C.A., **66**, 85457 (1967).
99. *Nachbaur E.*, Monatsh Chem., **97**, 361 (1966); C.A., **65**, 10482 (1966).
100. *Graf R.*, Chem. Ber., **89**, 1071 (1956).
101. *Matterstock K., Graf R.*, пат. ФРГ 1152093 (1963).
102. *Goerdeler J., Jonas K.*, Chem. Ber., **99**, 3572 (1966).
103. *Cotter J. L., Knight G. J.*, Chem. Comm., **1966**, 336.
104. *Slotta K. H., Lorenz L.*, Ber., **58B**, 1320 (1925).
105. *Schaeffer W. D.*, пат. США 3017420 (1962); C.A., 57, 664 (1962).
106. *Bieber T. I.*, J. Am. Chem. Soc., 74, 4700 (1952).
107. *Fukui K., Kitano H.*, англ. пат. 858810 (1961); C.A., **55**, 14491 (1961).
108. *Argabright P. A., Rider H. D., Sieck R.*, J. Org. Chem., **30**, 3317 (1965).
109. *Billeter O. C.*, Ber., **36**, 3213 (1903).
110. *Haven A. C., Jr.*, J. Am. Chem. Soc., **78**, 842 (1956).
111. *Forbes G. S., Anderson H. H.*, J. Am. Chem. Soc., **70**, 1043 (1948).
112. *Forbes G. S., Anderson H. H.*, J. Am. Chem. Soc., **70**, 1222 (1948).
113. *Anderson H. H.*, J. Am. Chem. Soc., **72**, 193 (1950).
114. *Goubau J., Gräber H.*, Chem. Ber., **93**, 1379 (1960).
115. *Hill A. J., Degnan W. M.*, пат. США 2379486 (1949).
116. *Hoover F. W., Rothrock H. S.*, J. Org. Chem., **28**, 2082 (1963).
117. *Hoover F. W., Rothrock H. S.*, J. Org. Chem., **29**, 143 (1964).
118. *Harper J. L.*, пат. США 3168545 (1965).

119. *Hoover F. W., Stevenson H. B., Rothrock H. S.*, J. Org. Chem., **28**, 1825 (1963).
120. *Middleton W. J., Krespan C. G.*, J. Org. Chem., **30**, 1398 (1965).
121. *Manes M., Mackay J. S.*, пат. США 3201433 (1965).
122. *Saunders J. H., Bennet W. B.*, пат. США 2732392 (1956); C.A., **50**, 12103 (1956).
123. *Rosen S., Swern D.*, Anal. Chem., **38**, 1392 (1966).
124. *Birkenbach L., Linhard M.*, Ber., **64B**, 961, 1076 (1931).
125. *Hassner A., Lorber M. E., Heathcock C.*, J. Org. Chem., **32**, 540 (1967).
126. *Hassner A., Heathcock C. C.*, Tetrahedron Lett., **1964**, 1125.
127. *Wadsworth W. S., Emmons W. D.*, J. Am. Chem. Soc., 84, 1316 (1962).
128. *Wadsworth W. S., Emmons W. D.*, J. Org. Chem., **29**, 2816 (1964).
129. *Kay I. T., Snell B. K.*, Tetrahedron Lett., **1967**, 2251.
130. *Ulrich H., Sayigh A. A. R.*, Angew. Chem., Int. Ed., **1**, 595 (1962).
131. *Merz W.*, пат. ФРГ 1222042 (1966); C.A., **65**, 13604 (1966).
132. *Kumamoto T., Nagoaka T., Mukaiyama T.*, Bull. Chem. Soc. (Jap.), **39**, 1765 (1966); C.A., **65**, 15361 (1966).
133. *Case L. C.*, Nature, **183**, 675 (1959).
134. *Erner W. E.*, J. Org. Chem., **29**, 2091 (1964).
135. *Neumann W., Fischer P.*, Angew. Chem., Int. Ed., **1**, 621 (1962).
136. *Clemens D. H., Bell A. J., O'Brien J. L.*, Tetrahedron Lett., **1965**, 1491.
137. *Ulrich H., Tucker B., Sayigh A. A. R.*, J. Am. Chem. Soc., **90**, 528 (1968).
138. *Gautier A.*, Ann., **149**, 311 (1869).
139. *Johnson H. W., Jr., Daughhetee P. H., Jr.*, J. Org. Chem., **29**, 246 (1964).
140. *Martin D., Weise A.*, Angew. Chem., Int. Ed. Eng., **6**, 168 (1967).
141. *Johnson H. W., Jr., Krutzsch H.*, J. Org. Chem., **32**, 1939 (1967).
142. *Finzi P. V., Arbasino M.*, Tetrahedron Lett., **1965**, 4645.
143. *Feuer H., Rubinstein H.*, пат. США 3002013 (1961).
144. *Kühn B., Lieber M.*, Ber., **23**, 1536 (1890).
145. *Tullock C. W., Coffman D. D., Mutterties E. L.*, J. Am. Chem. Soc., **86**, 357 (1964).
146. *Кирсанов А. В., Деркач Г. И., Липтюга Н. И.*, ЖОХ, **34**, 2812 (1964).
147. *Деркач Г. И., Липтюга Н. М.*, ЖОХ, **36**, 461 (1966).
148. *Kühle E.*, Angew. Chem., Int. Ed., **1**, 647 (1962).
149. *Kodama Y., Sekiba T.*, японск. пат. 11389 (1965); C.A., **63**, 13293 (1965).
150. *Young J. A., Durell W. S., Dresdner R. D.*, J. Am. Chem. Soc., **81**, 1587 (1959).
151. *Grundmann C., Dean J. M.*, Angew. Chem., Int. Ed., **3**, 585 (1964).
152. *Grigat E., Pütter R.*, Angew. Chem., Int. Ed., **6**, 206 (1967).
153. *Jensen K. A., Holm A.*, Acta Chem. Scand., **18**, 826 (1964).
154. *Jensen K. A., Due M., Holm A.*, Acta Chem. Scand., **19**, 438 (1965).
155. *Martin D.*, Tetrahedron Lett., **1964**, 2829.
156. *Kauer J. C., Henderson W. W.*, J. Am. Chem. Soc., **86**, 4732 (1964).
157. *Hardy W. B., Benett R. P.*, Tetrahedron Lett., **1967**, 961.
158. Голланд. заявка 6609601 (1967).
159. Голланд. заявка 6603612 (1966); C.A., **66**, 28511 (1967).
160. Голланд. заявка 6609480 (1967); C.A., **66**, 32450 (1967).
161. *Tsuji J., Iwamoto N.*, Chem. Comm., **1966**, 828.
162. *Stern E. W., Spector M. L.*, J. Org. Chem., **31**, 596 (1966).
163. *Drummond F. E.*, пат. США 3070618 (1962); C.A., **59**, 9886 (1963);
164. *Fenton D. M.*, пат. США 3277061 (1966); C. A., **66**, 10851 (1967).
165. *Hurwitz M. D., Auten R. W.*, пат. США 2640846 (1953); C.A., **48**, 7633 (1954).
166. *Donovan J. J., Gosselin K. F.*, пат. США 3277140 (1966).
167. *Kühle E.*, пат. ФРГ 1090197 (1960); C. A., **55**, 19799 (1961).
168. *Ulrich H., Sayigh A. A. R.*, J. Org. Chem., **28**, 1427 (1963).
169. *Ulrich H., Sayigh A. A. R.*, J. Org. Chem., **30**, 2779 (1965).
170. *Folin O.*, Amer. Chem. J., **19**, 323 (1897).
171. *Gross H., Gloede J.*, Chem. Ber., **96**, 1387 (1963).
172. *Кирсанов А. В.*, ЖОХ, **24**, 1033 (1954).
173. *McShane H. F., Jr., Verbanc J. J.*, пат. США 3041364 (1962).
174. *McShane H. F., Jr.*, франц. пат. 1377888 (1964); C.A., **62**, 9082 (1965).
175. *Hartung S., Klauke E., Schwarz H.*, пат. США 3118922 (1964); пат. ФРГ 1092462 (1960); C. A., **55**, 22238 (1961).
176. *Holtschmidt H., Bayer O., Degener E.*, пат. ФРГ 1157601 (1963); C. A., **60**, 5394 (1964).
177. *Start J. F.*, пат. США 3281488 (1966); C. A., **66**, 2327 (1967).
178. *Zecher W., Holtschmidt H.*, франц. пат. 1375462 (1964); C.A., **62**, 9059 (1965).
179. Англ. пат. 752931 (1956); C. A., **51**, 7420 (1957).
180. *Farrissey W. J., Jr., Recchia F. P., Sayigh A. A. R.*, Angew. Chem., Int. Ed., **5**, 607 (1966).
181. *Schnabel W. J.*, Olin Chem. Corp., private communication.
182. The Upjohn Company, Donald S. Gilmore Research Laboratories, unpublished results.
183. *Sayigh A. A. R.*, англ. пат. 1086782 (1967).

184. *Farlow M. W.*, Org. Syn., Coll., Vol. IV, p. 521 (1963).
185. *Ulrich H.*, пат. США 3330848 (1967).
186. *Neidlein R.*, *Bottler R.*, Ber., 100, 698 (1967).
187. *Iwakura Y.*, *Uno K.*, *Ichikawa K.*, J. Polymer Sci., **A2**, 3387 (1964).
188. *Appel R.*, *Gerber H.*, Chem. Ber., **91**, 1200 (1958).
189. *Knopf R. J.*, *Brotherton T. K.*, J. Chem. Eng. Data, **12**, 421 (1967).
190. *Roesch R.*, *Gold M. H.*, J. Am. Chem. Soc., **73**, 2959 (1951).
191. *King C.*, J. Am. Chem. Soc., **86**, 437 (1964).
192. *Кнунянц И. Л.*, *Красуская М. П.*, *Дельцова Д. П.*, Изв. АН СССР, сер. хим., **1966**, 1110.
193. *Iwakura Y.*, *Matsumoto Y.*, *Fujikawa K.*, Chem. High Polym. (Jap.), **8**, 524 (1951); C.A., **48**, 11345 (1954).
194. *Burgoine E.*, *Collie B.*, *New R. G. A.*, пат. США 2379948 (1945); C.A., **39**, 5254 (1945).
195. *Nobis J. F.*, *Greenberg H.*, пат. США 2865940 (1958); C.A., **53**, 9069 (1959).
196. *Iwakura Y.*, *Uno K.*, *Suzuki K.*, *Fujii K.*, Nippon Kâgakû Zasshi, **78**, 1504 (1957); C.A., 54, 1560 (1960).
197. *Iwakura Y.*, *Uno K.*, *Suzuki K.*, *Fujii K.*, Nippon Kâgakû Zasshi, **78**, 1511 (1957); C.A., 54, 1541 (1960).
198. *Ueda K.*, *Kimura I.*, *Ogawa T.*, японск. пат. 215 (1966); C.A., **64**, 11085 (1966).
199. *Iwakura Y.*, *Uno K.*, *Suzuki K.*, *Fujii K.*, Nippon Kâgakû Zasshi, **78**, 1507 (1957); C.A., **54**, 1540 (1960).
200. *Shono T.*, *Morkawa T.*, *Okayama R.*, *Oda R.*, Makromol. Chem., **81**, 142 (1965).
201. *Martin J. C.*, пат. США 3161665 (1964); C.A., **62**, 7655 (1965).
202. *Martin E. L.*, англ. пат. 1026506 (1966); C.A., **65**, 3768 (1966).
203. *Hoch P. E.*, пат. США 3151143 (1964); C.A., **61**, 15991 (1964).
204. *Cox E. F.*, *Mannig D. T.*, *Stansbury H. A.*, *Jr.*, пат. США 3069468 (1962); 3148202 (1964); англ. пат. 876013 (1961); C.A., **57**, 2098 (1962).
205. *Gold M. H.*, пат. США 2680131 (1954); C. A., **49**, 4710 (1955).
206. *Brown M.*, пат. США 3214412 (1965).
207. *Moffett L. R.*, *Jr.*, *Hill W. E.*, *Jr.*, J. Org. Chem., **27**, 1454 (1962).
208. *Brotherton T. K.*, *Lynn J. W.*, канадск. пат. 730160 (1966).
209. *Huba F.*, *Wotiz J. H.*, *Slezak F.B.*, пат. США 3178465 (1965); C.A., **63**, 6860 (1965).
210. *Zenner K. F.*, *Oertel G.*, *Holtschmidt H.*, пат. ФРГ 1205087 (1965); C.A., **64**, 19413 (1966).
211. *Prey V.*, *Aszalos A.*, австр. пат. 226673 (1963); C.A., **59** 9790 (1963).
212. *Lehmann W.*, *Ziemann H.*, пат. ФРГ 1154092 (1963); C.A., **60**, 1587 (1964).
213. *Zamojski A.*, *Jankowski K.*, Rocz. Chem., **38**, 707 (1966).
214. *Brotherton T. K.*, *Lynn J. W.*, канадск. пат. 723173 (1966).
215. *Strating J.*, *van Oven H. O.*, *van Leusen A. M.*, Rec. Trav. Chem. Pays-Bas, **85**, 631 (1966); C.A., **65**, 8748 (1966).
216. *Klager K.*, *Vanneman C. R.*, пат. США 2967193 (1961); C.A., 55, 8299 (1961).
217. *Herzog L.*, *Gold M. H.*, *Geckler R. D.*, J. Am. Chem. Soc., **73**, 749 (1951).
218. *Klager K.*, *Vanneman C. R.*, пат. США 2978476 (1961); C.A., 55, 19799 (1961).
219. *Klager K.*, *Frankel M. B.*, пат. США 2978474 (1961); C.A., **55**, 19799 (1961).
220. *Klager K.*, пат. США 2978475 (1961); C.A., **55**, 19799 (1961).
221. *Oertel G.*, *Holtschmidt H.*, бельг. пат. 672551 (1966); C.A., **65**, 13558 (1966).
222. *Merten R.*, *Mueller G.*, Angew. Chem., **74**, 866 (1962).
223. *Cocea E.*, *Stoicescu-Crivat L.*, *Petrus A.*, *Mandanescu L.*, *Matei I.*, Acad. Rep. Pop. Rom., Fil. Iasi, Studii Cercet. Stiint. Chim., **14**, 213 (1963); C.A., **62**, **1584** (1965).
224. *Parris C. L.*, пат. США 3062882 (1962); C.A., **58**, 8986 (1963).
225. *Imoto M.*, *Kumada M.*, японск. пат. 14222 (1964); C.A., **61**, 16014 (1964).
226. *O'Brochta J.*, *Temin S. C.*, пат. США 3160648 (1964).
227. *Miller M. W.*, *Amidon R. W.*, *Tawney P. O.*, J. Am. Chem. Soc., **77**, 2845 (1955).
228. *Campbell T. W.*, *McCoy V. E.*, *Kauer J. C.*, *Foldi V. S.*, J. Org. Chem., **26**, 1422 (1961).
229. *Stallmann O.*, пат. США 2729666 (1956); C.A., **50**, 12107 (1956).
230. *Inukai K.*, *Maki Y.*, Kôgyô Kagaku Zasshi, **68**, 315 (1965); C.A., **63**, 2913 (1965).
231. *Tazuma J. J.*, пат. США 2915545 (1959); C.A., 54, 4494 (1960).
232. *Berk F. W. et al.*, франц. пат. 1315191 (1963); C.A., **59**, 2713 (1963).
233. Англ. пат. 1024803 (1966); франц. пат. 1375462 (1964); C.A., **62**, 9059 (1965).
234. *Klauke E.*, *Schwarz H.*, *Holtschmidt H.*, пат. ФРГ 1138391 (1962); C.A., 58, 8969 (1963).
235. *Swart G. H.*, пат. США 3322809 (1967).
236. *Delfs D.*, *Münz F.*, пат. США 2901497 (1959); C.A., **54**, 9869 (1960).
237. *Kimura T.*, *Yamada S.*, Yakugaku Zasshi, **77**, 888 (1957); C.A., **52**, 1095 (1958).
238. *Bonetti G. A.*, *Keenan V. J.*, пат. США 2986576 (1961); англ. пат. 852988 (1960); C.A., **55**, 14381 (1961).
239. *France H.*, *Lambert A.*, *Lees D.*, англ. пат. 907559 (1962); C.A., **58**, 8970 (1963).

240. *Case L. C.*, пат. США 3180883 (1965).
241. *Case L. C.*, J. Appl. Polym. Sci., 8, 533 (1964).
242. *Fetterly L. C., Collamer D. O., Smith C. W.*, пат. США 3105845 (1963); C.A., **60**, 4059 (1964); пат. США 3089862 (1963); C.A., **60**, 453 (1964).
243. *Krimm H., Schnell H.*, пат. ФРГ 1233854 (1967); C.A., **67**, 21617 (1967).
244. *Rabourn W. J.*, unpublished results.
245. Англ. пат. 971168 (1964); C.A., **61**, 14582 (1964).
246. *Long F., Roberts R. J.*, англ. пат. 990399 (1965); C.A., **63**, 2928 (1965); пат. США 3274226 (1966).
247. *Lyman D. J., Heller J., Barlow M.*, Makromol. Chem., **84**, 64 (1695).
248. *Gambaryan N. P., Rokhlin E. M., Zeifman Y. V., Ching-Yun C., Knunyants I. L.*, Angew. Chem., Int. Ed., **5**, 947 (1966).
249. *Yoshida M., Miki T.*, японск. пат. 6583 (1966); C.A., **65**, 5421 (1966).
250. *Bertsch H., Ulsperger E., Bock M.*, J. Prakt. Chem., **11**, 225 (1960).
251. *Ягупольский Л. М., Маличенко Б. Ф.*, ЖОХ, **35**, 490 (1965).
252. *Olin J. F.*, франц. пат. 1447964 (1966); C.A., **66**, 104805 (1967).
253. *Petropoulos J. C.*, пат. США 2855420 (1958); C.A., **53**, 11330 (1959).
254. *Knopf R. J., Brotherton T. K.*, пат. США 3281447 (1966).
255. *McMillan F. H.*, J. Am. Chem. Soc., **74**, 5229 (1952).
256. *Schmeltz K. C.*, пат. США 2840489 (1958); C.A., **52**, 16290 (1958).
257. *Pelley R. L.*, пат. США 2757184 (1956); C.A., **51**, 470 (1957).
258. *Ulrich H., Tucker B., Sayigh A. A. R.*, J. Org. Chem., **32**, 1360 (1967).
259. *Fasold H., Turba F.*, Biochem. Z., **337**, 80 (1963); C.A., **59**, 8863 (1963).
260. *Brotherton T. K., Lynn J. W.*, пат. США 3162664 (1964); франц. пат. 1353461 (1964); C.A., **61**, 574 (1964).
261. *Hart W. F., McGreal M. E., Thurston P. E.*, J. Org. Chem., **27**, 338 (1962).
262. *Holtschmidt H., Oertel G.*, Angew. Chem., Int. Ed., **1**, 617 (1962).
263. *Oertel G., Holtschmidt H.*, пат. ФРГ 1129149 (1962); C.A., **57**, 11238 (1962).
264. Голланд. заявка 6410323 (1965); C.A., **63**, 8403 (1965).
265. *Müller E., Wilms H., Kritzler H., Wagner K.*, пат. США 3426011 (1966); C.A., **65**, 2275 (1966).
266. *Wild J. H.*, англ. пат. 944309 (1963); C.A., **60**, 836 (1964).
267. *Garber J. D.*, пат. США 3049552 (1962); C.A., **58**, 1434 (1963).
268. *Jaruzelski J. J., Smith W. E.*, пат. США 2980705 (1961); C.A., **55**, 21145 (1961).
269. *Grotta H. M.*, пат. США 3074959 (1962); C.A., **59**, 577 (1963).
270. *Lappert M. F., Pyszora H.*, Proc. Chem. Soc., **1960**, 350.
271. *Lappert M. F., Pyszora H.*, J. Chem. Soc., **1965**, 854.
272. *Heying T. L., Reid J. A., Trotz S. I.*, пат. США 3291820 (1966).
273. *Prejznev J.*, Rocz. Chem., **39**, 747 (1965).
274. *Matterstock K.*, пат. ФРГ 1205099 (1965); C.A., **64**, 8236 (1966).
275. *Neville R. G., McGee J. J.*, Inorg. Syn., **8**, 23 (1966).
276. *Weisse G. K., Thomas R. M.*, пат. США 3093451 (1963); C.A., **60**, 552 (1964).
277. *Thinius K.*, Plaste Kautsch., **12**, 389 (1965); C.A., **63**, 10124 (1965).
278. *Pike R. M., Moynahan E. B.*, Inorg. Chem., **6**, 168 (1967).
279. *Mufti A. S., Poller R. C.*, J. Chem. Soc., **1965**, 5055.
280. *Mufti A. S., Poller R. C.*, J. Organometal. Chem., **3**, 99 (1965).
281. *Weisse G. K., Thomas R. M.*, пат. ФРГ 1161559 (1964); C.A., **60**, 10719 (1964).
282. *Деркач Г. И., Слюсаренко Е. И., Липман В. Ю., Липтюга Н. И.*, ЖОХ, **35**, 1881 (1965).
283. *Бай Л. И., Якубович А. Я., Мулер Л. И.*, ЖОХ, 34, 3609 (1964).
284. *Popoff I. C., King J. P.*, J. Polymer. Sci., **B1**, 247 (1963).
285. *Utvary K., Freundlinger E., Gutmann V.*, Monatsh. Chem., **97**, 680 (1966); C.A., **65**, 18747 (1966).
286. *Fielding H. C.*, англ. пат. 968886 (1964); C.A., **61**, 13194 (1964).
287. *Fielding H. C.*, англ. пат. 891861 (1962); C.A., **57**, 7170 (1962).
288. *Graf R.*, пат. ФРГ 940351 (1956); C.A., **52**, 12344 (1958).
289. *Appel R., Gerber H.*, Angew. Chem., **70**, 271 (1958).
290. *Davis H. R.*, пат. США 3185677 (1965); 3280184 (1966).
291. *Karmas G.*, пат. США 2574484 (1951); C.A., **46**, 7123 (1952).
292. *Thorne M. P.*, Can. J. Chem., **45**, 2537 (1967).
293. *McFarland J. W., Lenz D. E., Grosse O. J.*, J. Org. Chem., **31**, 3798 (1966).
294. *Van Pee W., Jungers J. C.*, Bull. Soc. chim. Fr., **1967**, 158; *de Cooman E., de Aguirre I.*, ibid., **1967**, 165; *Olleslager W. D., de Aguirre I.*, ibid., **1967**, 179.
295. *Blaise E. E., Hermann I.*, Ann. Chim., (8), **17**, 393 (1909).
296. *Humnicki W.*, Rocz. Chem., **11**, 674 (1931).
297. *Knorr L., Rossler P.*, Ber., **36**, 1280 (1903).
298. *Ferris A. F., Schutz B. A.*, J. Org. Chem., **28**, 3140 (1963).
299. *Sisido K., Hukuoka K., Tuda M., Nozaki H.*, J. Org. Chem., **27**, 2663 (1962).
300. *Easton N. R., Cassady D. R., Dillard R. D.*, J. Org. Chem., **27**, 2927 (1962).
301. *Shachat N., Bagnell J. J., Jr.*, J. Org. Chem., **28**, 991 (1963).

302. *Strube R. E., McKellar F. A.*, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, **83**, 1191 (1964).
303. *Bobowski G., Shavel J., Jr.*, J. Org. Chem., **32**, 953 (1967).
304. *Metlesics W., Silverman G., Toome V., Sternbach L.*, J. Org. Chem., **31**, 1007 (1966).
305. *Smith R. F.*, J. Heterocycl. Chem., **3**, 535 (1966).
306. *Taylor E. C., Ravindranathan R. V.*, J. Org. Chem., **27**, 2622 (1962).
307. *Sheehan J. C., Daves G. D., Jr.*, J. Org. Chem., **29**, 3599 (1964).
308. *Kurihara M., Yoda N.*, Tetrahedron Lett., **1965**, 2597.
309. Бельг. пат. 691900 (1967).
310. *Hurd C. D., Prapas A. G.*, J. Org. Chem., **24**, 388 (1959).
311. *Farkas A., Mills G. A.*, Advances in Catalysis, Vol. 13, Academic Press, New York, 1962, p. 393.
312. *Onodera N.*, Kôgyô Kagaku Zasshi, **65**, 1249 (1962); C.A., **61**, 6886 (1964).
313. *Kaplan M.*, J. Chem. Eng. Data, **6**, 272 (1961).
314. *Baily M. E., Kirss V., Spaunburgh R. G.*, Ind. Eng. Chem., 48, 794 (1956).
315. Carwin Chemical Company Bulletin «Carwin Diisocyanates», March 15, 1955.
316. *Tarbell D. S., Mallatt E. C., Wilson J. W.*, J. Am. Chem. Soc., **64**, 2229 (1942).
317. *Baker J. W. et al.*, J. Chem. Soc., **1947**, 713; **1949**, 9, 19, 24, 27.
318. *Fox E. F., Hostettler F.*, Abstracts of Papers, 135th Meeting of the American Chemical Society, Boston, 1959, p. 112-O.
319. *Britain J. W., Gemeinhard P. G.*, J. Appl. Polym. Sci., **4**, 207 (1960).
320. *Willboordse F. G., Critchfield F. E., Meeker R. L.*, J. Cell. Plastics, **1**, 3 (1965).
321. *Flynn K. G., Nonortas D. R.*, J. Org. Chem., **28**, 3527 (1963).
322. *Burkus J.*, J. Org. Chem., **27**, 474 (1962).
323. *Farkas A., Strohm P. F.*, Ind. Eng. Chem., **4**, 32 (1965).
324. *Нестеров О. В., Энтелис С. Г.*, Кинетика и катализ, **6**, 178 (1965).
325. *Пронина И. А., Спирин Ю. Л., Благонравова А. А., Арефьева С. М., Гантмахер А. Р.*, Кинетика и катализ, **7**, 439 (1966).
326. *Smith H. A.*, J. Appl. Polym. Sci., **7**, 85 (1963).
327. *Rand L., Thir B., Reegen S. L., Frisch K. C.*, J. Appl. Polym. Sci., **9**, 1787 (1965).
328. *Frisch K. C., Reegen S. L., Floutz W. V., Oliver J. P.*, J. Polymer Sci., **A5**, 35 (1967).
329. *Энтелис С. Г., Нестеров О. В.*, Кинетика и катализ, **7**, 464 (1966).
330. *Энтелис С. Г., Нестеров О. В., Забродин В. Б.*, Кинетика и катализ, **7**, 627 (1966).
331. *Нестеров О. В., Забродин В. Б., Чирков В. Н., Энтелис С. Г.*, Кинетика и катализ, **7**, 805 (1966).
332. *Yokoo M., Ogura J., Kanzawa T.*, Polym. Lett., **5**, 57 (1967).
333. *Heiss H. L.*, франц. пат. 1438111 (1966); C. A., **66**, 38050 (1967).
334. *Hulse R., Twitchett H. J.*, англ. пат. 957841 (1964); C. A., **61**, 9526 (1964).
335. *Dyer E., Pinkerton R. B.*, J. Appl. Polym. Sci., **9**, 1713 (1965).
336. *Bloodworth A. J., Davies A. G.*, Proc. Chem. Soc., **1963**, 264, 315; J. Chem. Soc., **1965**, 5238, 6245.
337. *Weisfeld L. B.*, J. Appl. Polym. Sci., **5**, 424 (1961).
338. *Bruenner R. S., Oberth A. E.*, J. Org. Chem., **31**, 887 (1966).
339. *Fischer J. R.*, Tetrahedron, **19**, Suppl. 1, 97 (1963).
340. *Пронина И. А., Спирин Ю. Л., Благонравова А. А., Арефьева С. М., Гантмахер А. Р., Медведев С. С.*, ДАН СССР, **161**, 362 (1965).
341. *Robins J.*, J. Appl. Polym. Sci., **9**, 821 (1965).
342. *Van der Kerk G. J. M.*, Ind. Eng. Chem., **58**, 29 (1966).
343. *Overmars H. G. J., van der Want G. M.*, Chimia, **19**, 126 (1965).
344. *Farrissey W. J., Jr., Ricciardi R. J., Sayigh A. A. R.*, 153rd Meeting of the American Chemical Society, April 9, 1967, Abstracts of Papers, p. Q-60; J. Org. Chem., **33**, 1913 (1968).
345. *Buckles R. E., McGrew L. A.*, J. Am. Chem. Soc., **88**, 3582 (1966).
346. *Huisgen R.*, Angew. Chem., Int. Ed., **2**, 565 (1963).
347. *Goerdeler J., Schenk H.*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., **2**, 552 (1963).
348. *Nieuwenhuis J., Arens J. F.*, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, **76**, 999 (1957).
349. *Sheehan J. C., Daves G. D., Jr.*, J. Org. Chem., **30**, 3247 (1965).
350. *Herlinger H.*, Angew. Chem. Int. Ed. Eng., **3**, 378 (1964).
351. *Staiger R., Moyer C. L., Pitcher G. R.*, J. Chem. Eng. Data, **8**, 454 (1963).
352. *Swenton J. S.*, Tetrahedron Lett., **1967**, 2855.
353. *Campbell T. W., Smeltz K. C.*, J. Org. Chem., **28**, 2069 (1963).
354. *Ulrich H., Tucker B., Sayigh A. A. R.*, Tetrahedron Lett., **1967**, 1731.
355. *Ramirez F., Bhatia S. B., Smith C. P.*, J. Am. Chem. Soc., **87**, 3030 (1967).
356. *Corfield G. C., Crawshaw A.*, Chem. Comm., **1966**, 85.
357. *Shashoua V. E.*, J. Am. Chem. Soc., **81**, 3156 (1959).
358. *Beachell H. C., Ngoc Son C. P.*, Polym. Lett., **1**, 25 (1963).
359. *Takida H., Noro K.*, Kobunshi Kagaku, **22**, 463 (1965); C. A. **64**, 2174 (1966).
360. *Hollander J., Trischler F. D., Harrison E. S.*, Polymer Preprints, 154th Meeting of the American Chemical Society, Chicago, 1967, pp. 1, 149.
361. Англ. пат. 543297 (1942); *Серенсон У., Кемпбел Т.*, Препаративные методы химии полимеров, ИЛ, М., 1963.

362. *Sorenson W. R.*, J. Org. Chem., **24**, 978 (1959).
363. *Морган П. У.*, Поликонденсационные процессы синтеза полимеров, «Химия», Л., 1970.
364. *Esselman P., Düsing J.*, герм. пат. 745472 (1943).
365. *Campbell T. W., Foldi V. S., Farago J.*, J. Appl. Polym. Sci., **2**, 155 (1959).
366. *Campbell T. W., Tomic E. A.*, J. Polymer Sci., **62**, 379 (1962).
367. *Tomic E. A., Campbell T. W., Foldi V. S.*, J. Polymer Sci., **62**, 387 (1962).
368. *Campbell T. W., Foldi V. S., Parrish R. G.*, J. Appl. Polym. Sci., **2**, 81 (1959).
369. *Iwakura Y., Hayashi K., Inagaki K.*, Makromol. Chem., **100**, 22 (1967).
370. *Iwakura Y., Hayashi K , Kang S., Inagaki K.*, Makromol. Chem., **95**, 205 (1966).
371. *Yoda N., et al.*, Polym. Lett., 4, 11 (1966).
372. *Daly W. H.*, Polymer Preprints of the 152nd Meeting of the American Chemical Society, New York, 1966, p. 569.
373. *Sandler S. R., Berg F., Kitazawa G.*, J. Appl. Polym. Sci., **9**, 1994 (1965).
374. *Goerdeler J., Schenk H.*, Ber., **98**, 2954 (1965).
375. *Murphy E. B., O'Neil W. A.*, SPE J., **18**, 191 (1962); C. A., **57**, 4871 (1962).
376. *Greth G. G., Smith R. G., Rudkin G. O., Jr.*, J. Cell. Plastics, **1**, 159 (1965).
377. *David D. J.*, Anal. Chem., **35**, 1647 (1963).
378. *Brame E. G., Jr., Ferguson R. C., Thomas G. J., Jr.*, Anal. Chem., **39**, 517 (1967).
379. *Sumi M., Chokki Y., Nakai Y., Nakabayashi M., Kanzawa T.*, Makromol. Chem., **78**, 146 (1964).
380. *Ruth J. M., Philippe R. J.*, Anal. Chem., **38**, 720 (1966).
381. *Cotter J. L.*, J. Chem. Soc., **1964**, 5491.
382. *Spielberger G.*; see *Siefken W.*, Ann., **562**, 99 (1948).
383. *Stagg H. E.*, Analyst, **71**, 557 (1946).
384. *Siggia S., Hanna J. G.*, Anal. Chem., **20**, 1084 (1948).
385. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, Pa., Method D1638-59T.
386. *Karten B. S., Ma T. S.*, Microchem. J., **3**, 507 (1959).
387. *Kubitz K. A.*, Anal. Chem., **29**, 814 (1957).
388. *McElroy W. R.*, пат. США 2969386 (1964).
389. *Bank H.*, Kunststoffe, **37**, 102 (1947).
390. *Zapp J. A.*, AMA Arch. Ind. Health, **15**, 324 (1957).
391. *Wheals B. B., Thomson J.*, Chem. Ind. (London), **1967**, 753.
392. *Marcali K.*, Anal. Chem., **29**, 552 (1957).
393. *Levin V., Nippoldt B. W., Rebertus R. L.*, Anal. Chem., **39**, 581 (1967).
394. *Schroeder E.*, Plaste Kautsch., **9**, 121 (1962); C. A., **57**, 15337 (1962).
395. *Lord S. S., Jr.*, Anal. Chem., **29**, 497 (1957).
396. *Steingiser S., Darr W. C., Hardy E. E.*, Anal. Chem., **31**, 1261 (1959).
397. *Neubauer N. R. et al.*, Anal. Chem., **35**, 1647 (1963).
398. Mobay Chemical Company Data Sheet, February, 1962.
399. National Cash Register Co., англ. пат. 1038739.
400. Lancet, January 1, 1966, p. 32; Munn A., Chem. Ind. (London), **1968**, 172.
401. *Grim K. E., Knox R. E.*, Am. Ind. Hyg. Assoc. J., **27**, 62 (1966).
402. Toxicity and Safe Handling of Isocyanates, Mobay Chemical Co., Pittsburgh, Pa.
403. Occupational Health, Michigan Department of Public Health, **11** (4), 1966.
404. International Research and Development Corp., studies for The Upjohn Company.
405. *Kanzawa T., Naito K.*, Japan Chemical Quarterly, III—IV, 38 (1967); Takeda Chemical Ind., Ltd., 400 Park Avenue, New York, N.Y., 10022.
406. Manufacturing Chemists Assoc., Chemical Safety Data Sheet SD-73, Tolylene Diisocyanate.
407. General Mills Chemicals, Kankakee, Ill., Data Sheet, DDI .
408. *Kaufmann K. D., Bormann H., Rühlmann K., Engelhardt G., Kriegsmann H.*, Chem. Ber., **101**, 984 (1968).
409. *Bloodworth A. J., Davies A. G., Vashishtha S. C.*, J. Chem. Soc., (C), **1967**, 1309.
410. *Davies A. G., Harrison P. G.*, J. Chem. Soc., (C), **1967**, 1313.
411. *Schumann H., Jutzi P.*, Chem. Ber., **101**, 24 (1968).
412. *Davies A. G., Puddephatt R. J.*, J. Chem. Soc., (C), **1967**, 2663; **1968**, 1479.
413. *Cragg R. H.*, Chem. Ind. (London), **1967**, 1751.
414. *Маличенко Б. Ф., Пенчук В. В.*, ЖОХ, **38**, 2497 (1968).
415. *Маличенко Б. Ф., Язловицкий А. В.*, ЖОХ, **39**, 299 (1969).
416. *Маличенко Б. Ф., Язловицкий А. В.*, ЖОХ, **39**, 2323 (1969).
417. *Маличенко Б. Ф., Ципина О. Н.*, ЖОХ, **39**, 2515 (1969).
418. *Маличенко Б. Ф., Ципина О. Н.*, ЖОрХ, **6**, 2293 (1970).
419. *Inukai K., Maki Y.*, японск. пат. 6724890; С. А., **69**, 43609 (1968).
420. *Sayigh A A. R., Tilley J. N., Ulrich H.*, пат. США 3375264 (1968); С. А., **68**, 104705 (1968).
421. *Корнев К. А., Пантелеймонов А. Г., Островерхов В. Г.*, Укр. хим. ж., **34**, 1046 (1968).
422. *v. Gizycki U.*, Angew. Chem., Int. Ed., Engl., **10**, 403 (1971).
423. *Hyden S., Wilbert G.*, Chem. Ind. (London), **1967**, 1406.

424. *Crandall E. W., Harris L.*, Org. Prep. Proc., **1**, 147 (1969).
425. *Maclaren J. A.*, Chem. Ind. (London), **1971**, 395.
426. *Burk E. H., Carlos D. D.*, J. Heterocycl. Chem., **7**, 177 (1970).
427. *Sauer J., Mayer K. K.*, Tetrahedron Lett., **1968**, 319.
428. *Krimm H., Schnell H.*, пат. ФРГ 1232133 (1967); C. A., **68**, 95497 (1968).
429. *Krimm H., Schnell H.*, пат. ФРГ 1244769 (1967); C. A., **68**, 68686 (1968).
430. *Krimm H., Malamet G., Schnell H.*, пат. ФРГ 1231688 (1967).
431. Англ. пат. 1170777 (1969).
432. *Emmons W. D., Levy J. F.*, франц. пат. 1507036 (1967); C. A., **70**, 19556 (1969).
433. *Merten R., Weber C.*, Synthesis, **1970**, 589.
434. *Mesch W.*, Chem. Ztg., Chem. App., **95**, 554 (1971).
435. *Cenker M., Kahn T. Y. P.*, заявка ФРГ 2005297 (1970); C. A., **73**, 98475 (1970).
436. *Freure R. J., Moyle M.*, заявка ФРГ 1936430 (1970); C. A., **72**, 89886 (1970).
437. *Burk E. H., Jr., Carlos D. D.*, пат. США 3423449 (1969); C. A., **70**, 67581 (1969).
438. *Фокин А. В., Раскша М. А., Бочаров Б. В., Потарина Т. М., Осипова Г. А.*, ЖОрХ, **3**, 1776 (1967).
439. *McMaster A. L.*, пат. США 3440269 (1969); C. A., **70**, 3123 (1969).
440. *McMaster A. L., Davis K. E.*, пат. США 3440270 (1969); C. A., **70**, 3122 (1969).
441. *Eaton D. C., Healey W. G.*, заявка ФРГ 2031289 (1971); C. A., **74**, 87591 (1971).
442. *Böhme H., Pasche W.*, Arch. Pharm., **302**, 617 (1969).
443. *Overberger C. G., Moore J. A.*, Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Vol. 7, Interscience, New York, 1969, p. 743.
444. *Iwakura Y., Uno K., Kobayashi H.*, J. Polymer Sci., **A1**, **6**, 793 (1968).
445. *Kitahama Y., Ohama H., Kobayashi H.*, J. Polymer. Sci., **A1**, 7, 935 (1969).
446. *Odian G., Hiraoka L. S.*, Polym. Preprints, Vol. II, **1**, 82 (1970).
447. *Harada K. et al.*, Makromol. Chem., **132**, 281 (1970).
448. *Milstein J. B., Charney E.*, Macromolecules, **2**, 678 (1969).
449. *Bur A. J., Roberts D. E.*, J. Chem. Phys., **51**, 406 (1969).
450. *Plummer H., Jennings B. R.*, Eur. Polym. J., **6**, 171 (1970).
451. *Goodman M., Chen S. C.*, Macromolecules, **3**, 398 (1970).
452. *Matsui H., Yasuda K., Goto J.*, Japan 71, **15**, 298 (1971).
453. *Corfield G. C., Crawshaw A.*, J. Macromol. Sci. Chem., **A5**, 3 (1971).
454. *Schnabel W. J., Kober E.*, J. Org. Chem., **34**, 1162 (1969).
455. *Nadeau H. G., Kolakowski R. A., Reymore H. E., Jr., Grieve R. L., Sayigh A. A. R.*, to be presented at the American Chemical Society Meeting, April 9—14, 1972, Boston, Mass.; *Comunale G. V., Nadeau H. G.*, заявка ФРГ 1904575 (1969).
456. *Ball G. W., Haggis G. A., Hurd R., Wood J. F.*, J. Cell. Plast., 4, 248 (1968); *Haggis G. A.*, пат. США 3516950 (1970); C. A., **73**, 56803p. (1970); *Ball G. W., Briggs P. J.*, англ. пат. 1229983 (1971); C. A.. **75**, 50065u (1971).
457. *Diehr H. J., Merten R., Piechota H.*, пат. США 3580868 (1971); C. A. **75**, 64856q (1971).
458. *Ashida K., Yagi T.*, англ. пат. 1155768 (1969).
459. *Zapp R. L., Seriuk G. E., Minkler L. S.*, Rubber Chem. Technol., **43**, 1154 (1970).
460. *Campbell T. W., Foldi V. S.*, Macromol. Syn., **3**, 109 (1968).
461. *Bottenbruch L.*, Angew. Makromol. Chem., **13**, 109 (1970).
462. *Russo M.*, Mater. Plast. Elastomeri, **36**, 645 (1970); C. A., **73**, 8828 (1970).
463. *Merten R., Wolf G. D.*, заявка ФРГ 1906492; C.A., 73, 131619z (1970); *Merten R., Zecher W.*, пат. США 3448170 (1969); C.A., **71**, 39659n (1969).
464. *Хофбауэр Э. И., Нестерова Е. И.*, авт. свид. СССР 219784 (1969).
465. *Stammicarbon N. V.*, голланд. заявка 6803527 (1969); C.A., **72**, 33367q (1970).
466. *Patton T. L.*, Polym. Preprints, **12** (1), 162 (1971); заявка ФРГ 2003938 (1970); C. A., **73**, 99411b (1970).
467. *Dileone R. R.*, J. Polymer Sci., **A1**, 8, 609 (1970).
468. *Herweh J. E., Whitmore W. Y.*, J. Polymer Sci., **A1**, 8, 2759 (1970).
469. *Dyer E., Hartzler J.*, J. Polymer Sci., **A1**, **7**, 833 (1969).
470. *Harada K., Mizoe Y., Furukawa J., Yamashiita S.*, Makromol. Chem., **132**, 295 (1970).
471. *Fassissey W. J., Jr., Rose J. S., Carleton P. S.*, J. Appl. Polym. Sci., **14**, 1093 (1970).
472. *Farrissey W. J., Jr., McLaughlin A., Rose J. S.*, пат. США 3562189 (1971).
473. *Kus S. T., Koenig F. W.*, пат. США 3479305 (1969); C.A., **72**, 22309w (1970).
474. *Zecher W., Merten R.*, заявка ФРГ 1956512 (1971); C.A., **75**, 65475u (1971).
475. *Terney S. et al.*, J. Polymer Sci., **A1**, 8, 683 (1970).
476. *Carleton P. S., Farrissey W. J., Jr., Rose J. S.*, заявка ФРГ 2001914 (1970); C.A., **73**, 89264s (1970).
477. Франц. заявка 94881 (1970); C.A., **73**, 99542r (1970).
478. *Meyers R. A.*, J. Polymer Sci., **A1**, **7**, 2757 (1969).
479. *Carleton P. S., Farrissey W. J., Jr.*, Tetrahedron Lett., **40**, 3485 (1969).
480. *Carleton P. S., Farrissey W. J., Jr., Rose J. S.*, J. Appl. Polymer Sci., **16**, **2938** (1972).
481. *Merten R.*, Angew. Chem., Int. Ed., Engl., **110**, 294 (1971).
482. *Cox E. F., Manning O. T., Stansburg H. A.*, пат. США 3148202 (1964).

АРОМАТИЧЕСКИЕ ДИКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ, ИХ ЭФИРЫ И ХЛОРАНГИДРИДЫ

У. Брилл, Ж. Бейкер

William F. Brill, Halcon International Inc., Little Ferry, New Jersey; Josefina T. Baker, Princeton Chemical Research Inc., Princeton, New Jersey

I. ВВЕДЕНИЕ

Ароматические дикарбоновые кислоты, их эфиры, хлорангидриды и ангидриды применяют в синтезе сложных полиэфиров и полиамидов. Дикарбоновые кислоты представляют интерес в теоретическом и практическом отношении. Из ароматических кислот наиболее важны три изомерные бензолдикарбоновые кислоты, причем практически только эти три кислоты и производятся в промышленном масштабе. Из них лишь *о*-изомер, фталевая кислота, дает внутренний циклический ангидрид. *п*-Изомер известен под названием терефталевая кислота. Наименьшее значение из этих трех изомеров имеет *м*-изомер, или изофталевая кислота. В настоящее время начинают привлекать внимание и другие дикарбоновые кислоты (многие из них авторы также рассматривают в этой главе), что связано с большей доступностью исходных веществ для их синтеза. Благодаря особенностям физических и химических свойств диэфиров и дихлорангидридов дикарбоновых кислот удается существенно расширить круг поликонденсационных полимеров на основе дикарбоновых кислот и возможности их синтеза. Эти производные дикарбоновых кислот легче поддаются очистке, чем сами кислоты.

По сути дела, единственным важным способом синтеза ароматических дикарбоновых кислот является окисление алкилароматических соединений. Поэтому при синтезе той или иной дикарбоновой кислоты вопрос заключается лишь в определении наиболее удобного способа проведения реакции и ее режима. Если необходимо, чтобы при окислении получался дешевый продукт высокой чистоты, то процесс ведут с использованием молекулярного кислорода; если же исходят из удобства проведения процесса, то в окислении применяют такие окислители, как перманганат, бихромат или азотная кислота. Окисление ортозамещенных ароматических соединений, продуктами реакции которых являются достаточно летучие ангидриды кислот, можно вести воздухом в газовой фазе над гетерогенным катализатором, например окисью ванадия. Другие алкилароматические соединения необходимо окислять в жидкой фазе. Высказанные общие соображения сделаны на основе анализа многочисленных методов синтеза, применяющихся на практике. Конкретные методики синтеза обычно в той или иной степени отражают различия в реакционной способности и физических свойствах как исходных веществ, так и образующихся кислот.

Эфиры и хлорангидриды кислот в большинстве случаев получают из самих кислот обычными способами. В отдельных случаях такие производные синтезируют окислением или хлорированием алкилароматических соединений или ангидридов, минуя стадию образования кислоты или ее выделение.

Учитывая громадное число публикаций по синтезу и очистке ароматических дикарбоновых кислот, большинство из которых приходится на последние годы, трудно и, пожалуй, даже неразумно было бы давать здесь исчерпывающий обзор работ в этой области. При подготовке этой главы было просмотрено свыше 1200 работ, отреферированных в Chemical Abstracts

в период с 1960 до середины 1967 г., посвященных фталевому ангидриду и бензолдикарбоновым кислотам, их эфирам и хлорангидридам. В большинстве случаев это патенты, которые, по мнению авторов, не имеют очень большой ценности. Как и можно было ожидать, во многих из них трудно порой отыскать элемент существенной новизны. Все же авторы попытались при обсуждении рассмотреть самые последние работы в этой области и показать тенденции развития.

II. ФТАЛЕВЫЙ АНГИДРИД И ФТАЛЕВАЯ КИСЛОТА

А. История вопроса

Впервые фталевую кислоту получил в 1836 г. Лорен окислением 1,2,3,4-тетрахлорнафталина хромовой кислотой, а фталевый ангидрид — из нее сублимацией [1]. В конце XIX в., когда потребности во фталевой кислоте стали быстро расти, что было связано с ее использованием в качестве промежуточного продукта для синтеза красителей, был разработан промышленный процесс окисления нафталина в серной кислоте в присутствии солей ртути [2]. В настоящее время известно много других способов окисления в жидкой фазе, однако ни один из них не получил широкого распространения. Так, нафталин окисляли до фталевой кислоты перманганатом калия в кипящей воде [2]. В качестве окислителей применяли растворы хлоратов щелочных металлов, активированные тетраокисью осмия. Нафтолы и другие производные нафталина окисляли в щелочных растворах при нагревании в присутствии окислов различных металлов и перекисей. Описаны электролитическое окисление нафталина в кислых растворах и окисление воздухом в жидкой фазе в присутствии окислов меди или никеля.

Фталевую кислоту получали также жидкофазным окислением *о*-ксилола и различных *орто*-замещенных производных бензола, но этот способ синтеза никогда не привлекал к себе особого внимания. Для доказательства строения трех изомерных ксилолов Нелтинг [3] в 1885 г. окислял *о*-ксилол перманганатом калия. В качестве окислителей применяли также перманганат кальция, хромовую кислоту, дымящую азотную кислоту. К старым способам синтеза фталевой кислоты относятся окисление *о*-толуиловой кислоты, *о*-ксилиленгликоля, *о*-фталевого альдегида и трихлор-*о*-толунитрила [4].

Фталевый ангидрид стал дешевым химическим продуктом после того, как было обнаружено, что его можно получать прямым парофазным окислением нафталина на катализаторах, основой которых являются окислы ванадия или молибдена. Интересные данные об истории и промышленном освоении такого производства можно найти в обзорах [2, 5]. По сути дела, один и тот же процесс был разработан независимо друг от друга Гиббсом и Коновером [6, 7] в США и Волем в Германии. В США промышленным производством фталевого ангидрида занято несколько фирм.

В 1946 г. начато производство фталевого ангидрида каталитическим окислением *о*-ксилола. Анализ ранних работ [8] по окислению *о*-ксилола в паровой фазе на ванадиевых катализаторах показывает, что таким способом труднее добиться высоких выходов фталевого ангидрида, чем при окислении нафталина. Кроме основного продукта, в значительных количествах образуются метилбензальдегид и фталевый альдегид. Самый высокий выход, которого удалось достичь Парксу и Олларду, использовавшим при окислении различные катализаторы на носителях, равен 18%; процесс проводили при 530 °С в присутствии пятиокиси ванадия на алфрексе.

Б. Области применения и объем производства

Полностью подтвердились ранние прогнозы насчет больших объемов производства и широких областей применения фталевого ангидрида, который стал доступным благодаря разработке эффективного каталитического способа окисления воздухом. При этом, если в 1918 г. промышленность красителей была основным потребителем фталевого ангидрида и стимулировала работы по его синтезу, то сейчас она потребляет только 5% объема его производства [9]. Основное применение фталевый ангидрид в настоящее время находит в производстве пластификаторов для поливинилхлорида, на это расходуется 48% выпускаемого продукта [10]. Одно время главным потребителем фталевого ангидрида были алкидные полимеры, в производстве которых и сейчас расходуется 30% выпускаемого продукта. Наиболее быстрыми темпами растет потребление фталевого ангидрида в производстве полиэфиров, составившее в 1968 г. 14%. Фталевый ангидрид используется также в фармацевтической промышленности, производстве диэлектрических материалов и декоративных слоистых пластиков.

В США в 1968 г. было произведено более 360 тыс. т. фталевого ангидрида. Вследствие проведенных мероприятий по расширению и реконструкции наиболее мощных производств [10] производство фталевого ангидрида в США выросло с 420 тыс. т. до 450 тыс. т. в год в 1970 г.

В. Парофазное каталитическое окисление ароматических углеводородов

1. УСЛОВИЯ РЕАКЦИИ

Реакции окисления нафталина и *о*-ксилола сильно экзотермичны, поэтому необходим эффективный отвод тепла из сферы реакции

$$C_6H_4(CH_3)_2 + 3O_2 \longrightarrow C_6H_4(CO)_2O + 3H_2O \quad (-2528\ кал/г)$$

$$C_{10}H_8 + {}^{9}/_{2}O_2 \longrightarrow C_6H_4(CO)_2O + 2H_2O + 2CO_2 \quad (-3033\ кал/г)$$

Хотя теплота образования фталевого ангидрида из нафталина составляет 3033 кал/г, а теплота образования ангидрида из *о*-ксилола равна 2528 кал/г, реакция идет более глубоко, до образования продуктов полного сгорания [11], что приводит к тому, что в действительности в процессе синтеза фталевого ангидрида выделяется 5500 кал/г, т. е. почти вдвое больше того количества, которое должно было быть при селективном окислении. Этого можно избежать следующим образом: газообразную смесь углеводорода и воздуха пропускают над гранулированным катализатором на носителе, помещенном в трубки небольшого диаметра. Тепло частично удаляется с помощью жидкой теплообменной среды, обычно расплава соли, реже кипящей ртути, которая снаружи омывает стенки трубки. Значительная часть выделяющегося тепла расходуется на поддержание реакции [12]. В новых промышленных реакторах катализатор размещают в более чем 8000 трубок, каждая диаметром 25 мм и длиной 3 м, причем все трубки находятся в среде расплавленной

соли. Проблема отвода тепла решается также проведением каталитического окисления в кипящем слое катализатора. Впервые такой процесс был опробирован в 1945 г. на пилотной установке мощностью 13 500 т. Удаление тепла в таком процессе достигается за счет помещаемых в слой катализатора охлаждающих змеевиков. К числу положительных качеств этого процесса относятся также легкость замены катализатора и возможность избежать образования взрывчатых смесей в результате прямой подачи жидкой смеси [9]. Новые промышленные производства с годовой производительностью 34 тыс. т. работают настолько эффективно, что, как показывают расчеты, стоимость сырья составляет половину цены готового ангидрида.

Из выходящего из реактора продукта фталевый ангидрид наиболее просто отделить понижением температуры горячих газов до температуры, лежащей лишь несколько выше точки росы (125—130 °С), после чего такие охлажденные пары направляют в холодильники, охлаждаемые воздухом. Фталевый ангидрид кристаллизуется на стенках холодильников. На современных заводах трубчатые теплообменники применяют в циклических операциях, в которых твердый сконденсированный продукт плавят и спускают из холодильника [5]. Используют также циклоны и водяные скрубберы.

Сырьем в современных производствах является нафталин или *о*-ксилол, а процесс проводят в реакторах с неподвижным или кипящим слоем. Основными показателями процесса служат также температура или продолжительность реакции. Условиями реакции определяется и выбор того или иного ванадиевого катализатора. Нафталин можно окислять при более низких температурах, чем *о*-ксилол. Окисление нафталина с закрепленным слоем обычно проводят при 350 °С и продолжительности контакта 3—5 с, причем поступающий в реактор воздушный поток содержит 0,5 мол.% углеводорода. В процессах с кипящим слоем продолжительность контакта должна быть не меньше 15 с, но концентрацию углеводорода можно повысить до 1 мол.%.

Для окисления *о*-ксилола используют как низко-, так и высокотемпературный процессы [13]. В основном низкотемпературном производстве с закрепленным слоем работают при 350—360 °С и продолжительности контакта 1 с, причем лучшие результаты достигаются при добавлении в исходную реакционную смесь двуокиси серы. В других процессах с закрепленным слоем температура реакции колеблется между 420 и 450 °С, а продолжительность контакта составляет около 0,1 с. Выход фталевого ангидрида достигает 76%. Условия процесса с кипящим слоем катализатора, применяемого в промышленных производствах, держатся в секрете. В качестве промотора можно использовать бром. По данным лабораторных исследований, оптимальными являются следующие условия: температура 490 °С, продолжительность контакта 3—4 с, концентрация *о*-ксилола 1%, при этом выход фталевого ангидрида составлял 68% [14]. Сведения об оборудовании и условиях проведения указанных процессов можно найти в книге Ситтига [15], который при написании ее использовал многочисленные патентные данные.

Повышенный интерес к *о*-ксилолу как исходному сырью для производства фталевого ангидрида вызван тем, что теоретически при использовании *о*-ксилола можно достичь более высоких выходов. Если бы можно было добиться количественных выходов, то из 100 г *о*-ксилола получилось бы 140 г фталевого ангидрида, тогда как из 100 г нафталина — выход только 116 г. На практике, однако, из *о*-ксилола трудно достичь выходов выше 60 мол.%, в то же время при использовании нафталина выход фталевого ангидрида обычно составляет 85—90%. Экономические соображения все больше и больше говорят о целесообразности использования в качестве сырья нефтяного *о*-ксилола, поскольку возможности получения нафталина

из каменноугольной смолы относительно ограничены, а процесс его получения из нефти достаточно дорог [16]. Так как *о*-ксилол — жидкость при комнатной температуре, а нафталин — твердое вещество с т. пл. 80 °С, то в лабораторной практике предпочитают работать с *о*-ксилолом.

Фталевый ангидрид можно получить также окислением фенантрена, антрацена и других многоядерных ароматических соединений. Показана возможность использования в синтезе фталевого ангидрида различных промышленных фракций каменноугольной смолы [17], в СССР проводятся широкие исследования по использованию в качестве исходного сырья антраценового масла [18]. В качестве исходного продукта было предложено также применять неочищенный нафталин, содержащий примесь метилнафталина. Меньше известно об окислении чистых многоядерных углеводородов и замещенных нафталинов, в основном такие работы были направлены на выяснение различных структурных эффектов [19]. Заслуживает интереса сообщение [20], что моноалкилбензолы, содержащие в боковой цепи три и более углеродных атома, при окислении на ванадиевом катализаторе также дают фталевый ангидрид. Наилучшие результаты были получены при использовании в качестве исходного вещества *трет*-алкилбензолов; например, выход фталевого ангидрида из *трет*-бутилбензола составляет 36%.

В лаборатории обычно не удается получить фталевый ангидрид из *о*-ксилола или нафталина с таким же выходом, как в промышленности. При этом очевидно, что окисление нужно проводить в лабораторном реакторе с хорошими теплообменными характеристиками, но еще более важно иметь подробную методику синтеза, выделения и очистки фталевого ангидрида, а также знать, какой необходимо использовать катализатор, однако такие данные не публикуются. Как было установлено [21], максимальный теоретический выход при окислении *о*-ксилола на закрепленном слое катализатора равен 60%, однако без подбора катализатора и установления оптимальных условий проведения реакции выходы получаются намного ниже. В работе [22] по исследованию кинетики окисления *о*-ксилола, в которой удалось поднять селективность по фталевому ангидриду до более чем 70%, в качестве катализатора применяли катализатор марки «French Synoxy», представляющий собой пастообразную пятиокись ванадия.

2. ГЕТЕРОГЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ

В качестве катализаторов окисления ароматических углеводородов до фталевого ангидрида применяют различные соединения ванадия. При промышленном окислении нафталина используют ванадиевый катализатор на силикагеле, модифицированный сульфатом калия. Такой катализатор подробно описан в ряде работ [23—25] и хорошо изучен [26]. Такие катализаторы можно использовать и в лабораторной практике.

Как модификаторы применяли также двуокись титана и окись олова, причем полагают, что эти соединения стабилизируют восстановленную форму катализатора [27]. В катализаторы окисления *о*-ксилола вводят значительно большее число различных модификаторов, в том числе окислы урана, молибдена, кобальта, хрома, серебра, бора, рубидия и цезия, однако нет достаточно однозначных данных о преимуществе таких катализаторов перед немодифицированным ванадиевым катализатором на соответствующем носителе. Ванадиевые катализаторы, модифицированные сульфатом калия, применяют, как уже указывалось, в процессе окисления нафталина, однако они являются плохими катализаторами окисления *о*-ксилола. Хотя изучению влияния кристаллической структуры и механизма адсорбции и окисления на поверхностях окиси ванадия уделяется много внимания, вопрос этот остается в достаточной степени открытым.

Г. Производство фталевой кислоты

Наиболее просто фталевую кислоту получить гидролизом фталевого ангидрида, который чаще всего проводят в кипящей воде с последующей кристаллизацией кислоты из раствора при охлаждении. Реакция эта не ускоряется кислотой, причем показано [28], что при концентрации порядка 1,0 моль/л хлорная кислота понижает скорость гидролиза в воде и водном диоксане вследствие, по-видимому, солевого эффекта.

Исследована возможность синтеза фталевой кислоты окислением *о*-ксилола в жидкой фазе. Описан [29, 30] трехстадийный способ получения фталевой кислоты с образованием на первой стадии толуиловой кислоты, этерификацией ее и последующим окислением метилового эфира с высоким выходом. Имеются данные [31], что в непрерывном промышленном процессе прямого окисления *о*-ксилола, активированного галогеном, удается получить фталевую кислоту с высоким выходом [31]. В процессе окисления в среде уксусной кислоты в качестве катализаторов применяют ацетат кобальта и бромиды металлов [32].

Д. Получение фталевого ангидрида в лабораторных условиях

1. КАТАЛИТИЧЕСКИЙ РЕАКТОР

Известны различные варианты конструкции самого каталитического реактора, системы загрузки исходных веществ и выделения целевого продукта. В лабораторной практике вполне подходит простая система, о которой пойдет речь ниже (рис. 6.1). При использовании более сложной и дорогой аппаратуры (рис. 6.2) удается повысить выход фталевого ангидрида и упростить процесс его образования. При выборе тех или иных вариантов процесса нужно исходить из доступности оборудования и квалификации экспериментатора.

Самый простой реактор представляет собой трубку из нержавеющей стали длиной 120 см, имеющую обогрев в виде трубчатой печи. Хорошую теплопередачу удается обеспечить, помещая такую трубку в латунный блок с отверстием диаметром очень близким диаметру трубки, причем обогрев такого блока осуществляется с помощью ленточных электронагревателей. В лабораторной практике можно воспользоваться также реакторами с трубчатым ртутным обогревом [33] или солевой баней [22]. Преимуществом различных U-образных реакторов является удобство загрузки и обогрева, но в подобные реакторы нельзя загрузить большие количества катализатора [21]. Легко собирать реактор с кипящим слоем, обычно он представляет собой трубку из кварца или стекла пирекс, снабженную аксиально расположенным карманом для термопары и пористой пластиной, на которую насыпают катализатор [14]. Трубки для подачи исходных веществ и термопару вставляют в реактор через пробку из силиконового каучука, причем для эффективного охлаждения верхней, необогреваемой части трубки длина ее должна составлять хотя бы 150 мм. Чтобы система не была чересчур жесткой, реактор делают разъемным, используя головку из стекла викор или нержавеющей стали, которая крепится к остальной части реактора с помощью сферического шлифа.

Для окисления применяют воздух из баллона или сжатый воздух, предварительно его подвергают сушке и фильтруют. Скорость подачи воздуха регулируют особым вентилем, а для измерения его расхода ставятся расходомеры или ротаметры. Исходный углеводород закачивают в реактор с помощью насоса или разряжения. Когда сырьем служит нафталин, то линию подачи его, а также насос или аспиратор необходимо обогревать.

2. МЕТОДИКИ ПОЛУЧЕНИЯ

а. Проведение процесса в упрощенном реакторе с подачей о-ксилола под вакуумом

В реактор (рис. 6.1) загружают 70 мл катализатора (способ его приготовления описан в разд. II, Д, 3*а*), для этого пробку из силиконового каучука удаляют, а карман термопары вместе с пластинкой, на которой находится катализатор, зажимают. Часть реактора между верхом слоя катализатора и местом, где этот слой входит в печь, заполняют гранулированным карбидом кремния (размер частиц 8—10 меш), α-окисью алюминия или каким-либо другим огнеупорным материалом.

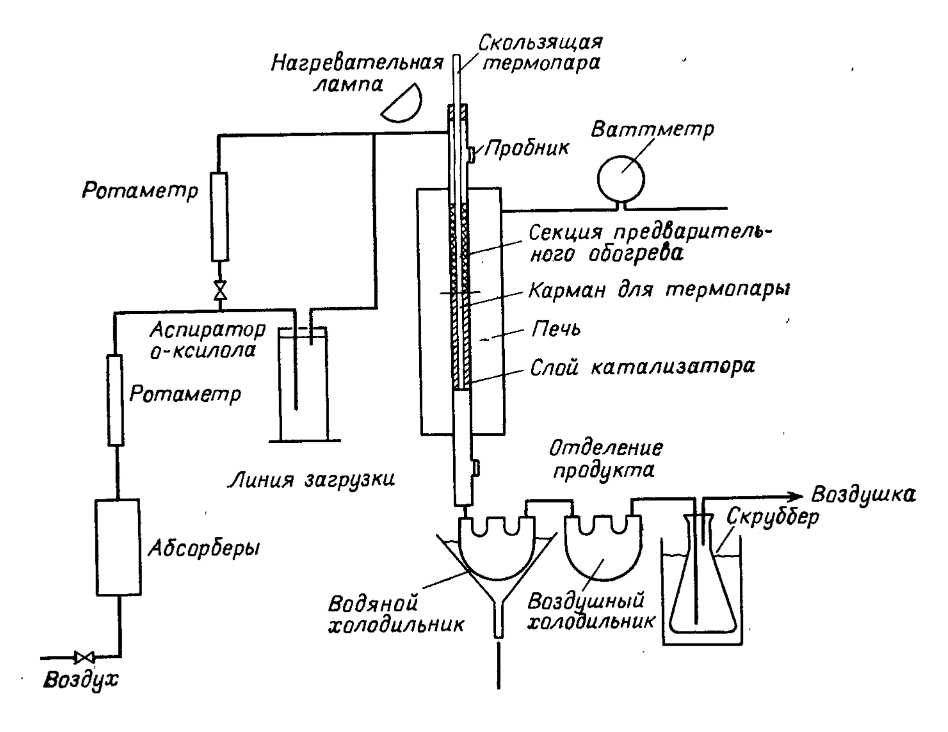


Рис. 6.1. Схема окисления *о*-ксилола в упрощенном реакторе.

Аспиратор, которым может быть обычная склянка, заполняют наполовину *о*-ксилолом 98%-ной чистоты и взвешивают. Реактор предварительно нагревают до 350—400 °С. С заданной скоростью в реактор вводят воздух и ксилол. Воздух подают со скоростью 625 л/ч, причем частично его направляют через аспиратор, получая смесь воздуха с 0,2% ксилола. Можно подсчитать, что скорость тока воздуха, который пропускают через аспиратор, должна равняться 190 л/ч, однако, поскольку аспиратор может не справляться с насыщением бокового потока, а комнатная температура не всегда постоянна, для большей точности скорость газового потока определяют следующим способом: отводят выходящий из аспиратора поток и определяют при нескольких скоростях потери ксилола из аспиратора. Скорость поступления ксилола должна составлять 6 мл/ч. Состав газовой смеси оценивают также путем анализа пробы, взятой у головки реактора методом газовой хроматографии.

Перемещая термопару внутри кармана вверх и вниз, находят такое положение в слое катализатора, где температура максимальна (горячая точка). Оставляя термопару в этом положении, температуру на входе регулируют таким образом, чтобы реакция шла при 475 °С.

После загрузки в реактор свежей порции катализатора его нужно в течение ночи обрабатывать воздухом, содержащим очень небольшое количество ксилола (менее 0,2%). Для получения продукта с заданной степенью чистоты выходящий из реактора поток выбрасывают до тех пор, пока процесс не выходит на рабочий режим. По мере установления необходимого температурного режима выходящий из реактора продукт направляется на отделение.

За 1 ч получают примерно 4 г фталевого ангидрида. Выход составляет 54% теоретического.

б. Проведение процесса в стандартном реакторе с подачей о-ксилола насосом

При получении фталевого ангидрида в условиях более совершенной системы подачи исходных продуктов в зону реакции (рис. 6.2) *о*-ксилол подается с помощью насоса и испаряется перед смешением с предварительно нагретым воздухом. В реактор загружают 70 мл катализатора — окиси ванадия — и нагревают его до 300—400 °С. Регулируемый ток воздуха пропускают со скоростью 160 л/ч через змеевик из нержавеющей стали, обогреваемый солевой баней. С помощью насоса закачивают *о*-ксилол, который пропускают через другой змеевик, погруженный в ту же баню. Скорость подачи *о*-ксилола 12,9 мл/ч. В бане поддерживают 300 °С. Воздух и *о*-ксилол смешивают в тройнике, получая воздушную смесь с содержанием *о*-ксилола 1%; эту смесь направляют через короткую изолированную линию в головку реактора. Термопару, как и в предыдущем примере, устанавливают в самой горячей точке реактора, концы же ее подсоединяют к прибору, отрегулированному на температуру 500 °С, именно до этой температуры разогревают печь реактора. Если возможно, то режим реакции регулируют так же, как в предыдущем примере. При соответствующей обработке катализатора за 1 ч получают до 7 г фталевого ангидрида, что составляет 47% теоретического. Как показывают расчеты, продолжительность пребывания реакционной смеси в порах катализатора составляет 0,3 с.

Для получения 100 г фталевого ангидрида реакцию можно вести непрерывно в течение довольно большого промежутка времени. На воздушной линии рекомендуется ставить обратный предохранительный клапан, который отключал бы насос, прекращая тем самым подачу воздуха при падении давления в системе. Получение фталевого ангидрида в больших количествах осуществляют в реакторах, имеющих реакционную трубу длиной 3 м и диаметром 3,3 см, который обогревается баней с ртутью или солью. При использовании промышленного катализатора хорошего качества можно получать в день до 4 кг продукта.

Для нахождения оптимальных режимов реакции в случае использованных катализаторов или при проведении синтеза в более крупных масштабах в присутствии самых различных катализаторов рекомендуется постоянно отбирать пробы как исходной смеси у места ввода ее в реактор, так и горячего продукта реакции. Если отбор проб вести с помощью шприцев, имеющих изолирующую рубашку, то пробы одинакового объема можно сразу же запускать в хроматограф, подбирая таким способом условия получения фталевого ангидрида с наиболее высоким выходом. Скорости подачи воздуха и ксилола необходимо выбирать с таким расчетом, чтобы концентрация ксилола в исходной смеси составляла 0,1—0,2%.

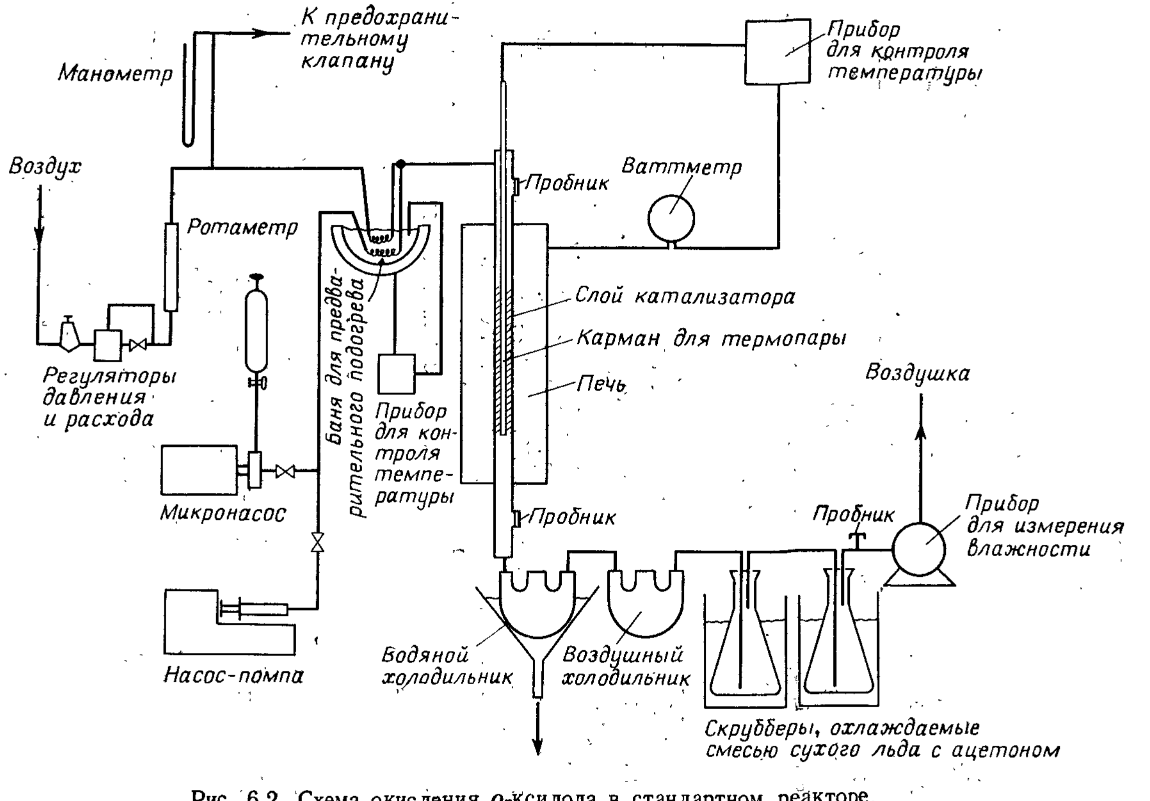


Рис. 6.2. Схема окисления *о*-ксилола в стандартном реакторе.

3. ПРИГОТОВЛЕНИЕ КАТАЛИЗАТОРА — ОКИСИ ВАНАДИЯ

При нагревании до 60—80 °С и перемешивании готовят раствор 500 г щавелевой кислоты в 600 мл дистиллированной воды. К полученному раствору постепенно добавляют 260 г пятиокиси ванадия (99,5%-ной чистоты), продолжая нагревание до образования прозрачного раствора. Дистиллированной водой доводят объем раствора до 1 л.

а. Обычный способ

В круглодонную колбу емкостью 1 л загружают 227 г α-окиси алюминия в виде отожженных цилиндрических частиц размером 3 × 3 мм. Затем вносят 100 мл предварительно полученного раствора оксалата ванадия. К колбе присоединяют обратный холодильник и кипятят смесь в течение 1 ч. Затем колбу подсоединяют к роторному испарителю и нагревают ее в вакууме до тех пор, пока гранулы не будут казаться сухими. Переносят гранулы в кварцевую лодочку и нагревают в сушильном шкафу 1 ч при 200 °С и 1 ч при 500 °С.

б. Улучшенный способ

К 500 г α-окиси алюминия в виде цилиндрических частиц размером 3 × 3 мм добавляют 350 мл предварительно полученного раствора оксалата ванадия. К колбе подсоединяют обратный холодильник и кипятят смесь в течение 1 ч. После охлаждения реакционной смеси до 40 °С 245 мл раствора сливают. Колбу подсоединяют к роторному испарителю и высушивают гранулы при нагревании в вакууме при 60 °С. После этого гранулы высушивают 1 ч при 200 °С и 1 ч при 500 °С. Таким способом получают свободно текущий катализатор, не содержащий мелочи и сцементированных частиц.

В качестве носителя применяют высокопористый материал с низкой площадью поверхности (1 $м^2$/г). Можно использовать карбид кремния, но его трудно покрыть равномерно.

Е. Очистка

Качество фталевого ангидрида, получаемого каталитическим окислением воздухом, определяется природой окисляемого углеводорода и условиями реакции. При окислении *о*-ксилола основными побочными продуктами являются *о*-толуиловый альдегид, фталид, малеиновый ангидрид, а также окись углерода, двуокись углерода и вода [34]. В реакционном продукте могут быть также следы цитраконовой, бензойной и толуиловой кислот и бензальдегида. О примесях, получающихся при окислении нафталина, пойдет речь в разделе, посвященном анализу кислот и их производных.

Ранее полагали, что от других веществ, образующихся при каталитическом окислении, фталевый ангидрид легко отделить возгонкой или перекристаллизацией [7]. При фракционной возгонке вода и углеводород летят при более низких температурах, чем ангидрид, и поэтому их отделить достаточно легко. В свою очередь фталевый ангидрид летит раньше окрашенных примесей и сконденсированный продукт характеризуется высокой степенью чистоты. Хорошие результаты дает кристаллизация из органических растворителей. Так, для получения неокрашенного продукта фталевый ангидрид растворяют при нагревании в четыреххлористом углероде и обрабатывают раствор активированным углем.

Однако на самом деле ни одним из указанных способов не удается полностью освободиться от всех примесей, поэтому применяются и другие способы очистки [2]. При нагревании в присутствии специальных добавок или без них примеси подвергаются различным реакциям конденсации, в резуль-

тате чего при последующей возгонке получают более чистый продукт. Обычно термообработку проводят в течение 2—10 ч при 180—280 °С в присутствии таких соединений, как хлористый цинк, двуокись марганца, двуокись кремния и цеолиты. Фталевый ангидрид хорошо очищается в ходе конденсации его паров, образующихся в результате каталитической реакции, поэтому много внимания уделяется совершенствованию процесса кристаллизации из газовой фазы.

В настоящее время в промышленности принят процесс очистки фталевого ангидрида перегонкой, осуществляемой после предварительной несложной обработки неочищенного продукта. Обычно бывает достаточно колонки с пятью теоретическими тарелками. При остаточном давлении 80 мм рт. ст. и флегмовом числе 3 : 1 собирают средний погон, количество которого составляет 85—90% загрузки, температуру в кубе поддерживают на уровне 220 °С. Предгон удаляют при более высоких флегмовых числах, обычно 15 : 1. Перегонку проводят непрерывным [35] или периодическим [36] способом. Из кубовых остатков фталевый ангидрид можно извлечь экстракцией такими растворителями, как метилэтилкетон [37], применяется также перегонка в более жестких условиях [38].

Предварительная обработка фталевого ангидрида заключается в нагревании неочищенного продукта при температурах до 270 °С в присутствии многочисленных добавок. В последние годы с этой целью предложено использовать щелочноземельные металлы, гидросульфиты цинка, формальдегидсульфоксилаты [39], карбонат натрия [40], хлористый цинк или хлористое олово [41], смеси перекиси водорода с карбонатом натрия [42] и боргидрид натрия [43].

Очень чистый фталевый ангидрид, не имеющий запаха, получают при очистке его зонной плавкой [44].

III. ТЕРЕФТАЛЕВАЯ КИСЛОТА

Терефталевую кислоту получали окислением различных паразамещенных производных бензола. Имеется подробная лабораторная методика синтеза терефталевой кислоты с выходом 88% последовательным окислением *п*-метилацетофенона азотной кислотой и перманганатом калия [45]. К ранним методам получения этой кислоты относятся окисление *п*-толуиловой кислоты или дигидро-*п*-толуилового альдегида перманганатом, а также окисление *п*-цимола хромовой кислотой [46]. К препаративным способам синтеза терефталевой кислоты следует также отнести реакции дибромбензола или *п*-хлор- или *п*-бромбензойной кислоты с цианистым калием или цианистой медью и взаимодействие *п*-дибромбензола или *п*-иодбензойной кислоты с бутиллитием и двуокисью углерода.

А. Промышленное производство

Промышленное производство терефталевой кислоты и ее диметилового эфира в США целиком базируется на жидкофазном окислении *п*-ксилола воздухом [47]. На фирме Du Pont начато производство терефталевой кислоты окислением *п*-ксилола азотной кислотой, причем выход терефталевой кислоты в таком процессе достигает 85%. На получение 1 кг терефталевой кислоты расходуется 2 кг азотной кислоты. На заводе фирмы Hercules диметилтерефталат получают путем четырехстадийного процесса, минуя стадию образования терефталевой кислоты. Для этого окислением *п*-ксилола воздухом получают толуиловую кислоту, этерифицируют ее, а образующий-

ся метилтолуилат окисляют воздухом до монометилового эфира терефталевой кислоты. Из моноэфира получают диметилтерефталат, выход которого в расчете на прореагировавший *п*-ксилол составляет 75—80%.

На фирме Mobil Chemical разработан процесс окисления *п*-ксилола воздухом в среде уксусной кислоты. Выход терефталевой кислоты составляет 95%, процесс ведут с использованием кобальтового катализатора и метилэтилкетона в качестве активатора. На фирме Tennessee Eastman терефталевую кислоту получают каталитическим окислением в присутствии как активатора ацетальдегида. Фирмой Amoco отработан синтез терефталевой кислоты при высоких температурах и давлениях с использованием брома в качестве активатора.

В Японии разработан ряд процессов, в основу которых положено диспропорционирование калиевых солей. На фирме Mitsubishi исходят из соли бензойной кислоты, продукта окисления толуола. Фирме Teijin удалось получить необычайно чистый продукт перегруппировкой дикалиевой соли *о*-фталевой кислоты, которую синтезировали из фталевого ангидрида. На фирме Ube Industries разработан процесс, заключающийся в обработке бензоата калия окисью углерода и карбонатом калия. В расчете на исходный толуол выход кислоты достигает 70%. При синтезе терефталевой кислоты на фирме Toyo Hoatsu исходным продуктом также служит толуол, хлорметилированием которого получают хлорметилтолуолы, которые окисляют до смеси терефталевой и фталевой кислот.

Практически вся выпускаемая терефталевая кислота расходуется на получение полиэтилентерефталата. Данные об объеме производства ее отсутствуют, так как в больших количествах она потребляется на месте. Около 1400 т терефталевой кислоты находит потребление в качестве промежуточного вещества в производстве гербицидов, клеевых композиций, типографских и других красок, покрытий и добавок к пище животных.

Б. Аутоокисление *п*-ксилола

Путем прямого окисления молекулярным кислородом терефталевая кислота получается с высоким выходом только при проведении реакции в среде карбоновой кислоты в присутствии органического активатора и концентрации металлсодержащего катализатора, превышающей обычно используюшуюся при окислении углеводородов. Наилучшие результаты, пожалуй удается достигнуть при окислении алкилароматических групп в уксусной кислоте в присутствии ацетата кобальта как катализатора. Хотя в принципе число активаторов или инициаторов, которые легко дают перекиси или радикалы, довольно велико, на практике ограничиваются применением альдегидов, метиленкетонов или брома, а также веществ, их образующих. Как было показано в последние годы [48], весьма эффективным катализатором оказалась смесь солей кобальта и лантанидов, среди них выделяется смесь ацетатов кобальта и циркония, в их присутствии терефталевая кислота получается с хорошим выходом и без использования органического активатора. При не очень строгом соблюдении условий реакции аутоокисление диалкилбензолов обычно заканчивается на стадии образования монокарбоновых кислот. Повышенная стойкость толуиловых кислот к окислению обусловлена в первую очередь электрофильным характером самого процесса аутоокисления и электроноакцепторной природой карбоксильной группы [49]. Интересно отметить, что недооценка важности полярных эффектов в свободнорадикальных реакциях долгое время не позволяла объяснить трудности с нахождением условий эффективного окисления толуиловой кислоты.

1. АКТИВАЦИЯ АЛЬДЕГИДАМИ

Использование ацетальдегида и других альдегидов для активации реакций окисления, катализируемых соединениями кобальта, основано на том, что в присутствии окисленного альдегида ион кобальта легко образуется из своих солей [50]. Как было показано в одной из ранних работ [51], такая система оказалась эффективной при аутоокислении толуола до бензойной кислоты и *о*-ксилола до *о*-толуиловой кислоты. Для получения терефталевой или изофталевой кислоты с высоким выходом процесс необходимо вести в присутствии больших количеств ацетальдегида, добавляя его непрерывно на всем протяжении реакции [49]. Количество ацетальдегида, израсходованного в процессе, зависит от температуры реакции, способа и скорости введения реагентов. В промышленном производстве с непрерывной подачей реагентов в окислительную колонку на 1 кг образующейся кислоты расходуется 0,5 кг ацетальдегида и 0,7 кг ксилола [52].

Подробно исследован [53] процесс окисления при атмосферном давлении в реакторе с перемешиванием и активацией альдегидом. Хотя из-за конструкции аппарата перемешивание было недостаточным и скорость реакции лимитировалась диффузией, выход терефталевой кислоты все же достигал 99%. Как указано в этой работе, 50 г *n*-ксилола окисляли при 90 °С в 47,2 г уксусной кислоты, содержащей 24 г ацетата кобальта и 6,6 г ацетальдегида. Дополнительное количество ацетальдегида вводили на протяжении 13 ч со скоростью 12 мл/ч. Вместо ацетальдегида в качестве активатора можно использовать паральдегид, причем, по литературным данным, наиболее высокие выходы удается достигнуть при непрерывном введении его в реакцию [54]. В качестве активаторов применяли также ароматические альдегиды; среди них наибольшее практическое значение могут иметь такие альдегиды, как, например, толуиловый альдегид, которые, участвуя в окислении, дают терефталевую кислоту.

Окисление *n*-ксилола, активированное ацетальдегидом [55], проводят в автоклаве из нержавеющей стали, объемом 10 л, снабженном эффективной мешалкой, манометром, внутренним охлаждающим змеевиком, термопарой, нагревательной рубашкой, трубкой для подачи газа и системой его выпуска. В автоклав загружают 1,5 кг ледяной уксусной кислоты, 0,5 кг *n*-ксилола, 90 г ацетата двухвалентного кобальта в виде его тетрагидрата и 110 г ацетальдегида. При подаче воздуха в автоклаве создают давление 5 атм, одновременно начинается сильная экзотермическая реакция, поэтому для поддержания температуры в интервале 110—115 °С через змеевик подают холодную воду. На всем протяжении реакции содержание кислорода в выходящем газе поддерживают на уровне 4—5%. При указанной температуре в реактор постепенно в течение 90 мин вводят раствор 0,9 кг *n*-ксилола и 0,28 кг ацетальдегида в 3,0 кг уксусной кислоты. Для подачи такого раствора можно воспользоваться насосом или, что более трудно, подавать его из емкости, находящейся под небольшим давлением, через регулирующий вентиль. В течение еще 1 ч через реакционную смесь пропускают воздух.

Автоклав охлаждают до 95 °С и разгружают. Осадок терефталевой кислоты отфильтровывают и промывают сначала уксусной кислотой, а потом дистиллированной водой. Если в реакции образуется много толуиловой кислоты, то необходима дополнительная промывка метанолом. После сушки на воздухе получают белый порошкообразный продукт в количестве 2,15 кг (выход 97,4%).

2. АКТИВАЦИЯ БРОМОМ

В качестве активаторов окисления алкилароматических соединений используются также смеси бромидов и солей кобальта и марганца в уксус-

ной кислоте. Эффективность катализа определяется той легкостью, с которой идет образование бромистого водорода и окисление его до атомарного брома. При исследовании кинетики и механизма окисления *n*-толуиловой кислоты при 130 °С в присутствии бромистого натрия и ацетата кобальта было выведено следующее уравнение для скорости реакции:

$$\frac{-d[O_2]}{dt} = K\,[Co(II)][NaBr]^{1/2}[O_2]^{1/2}.$$

Эта реакция была положена в основу периодического процесса производства терефталевой кислоты из *n*-ксилола, а впоследствии и непрерывного процесса получения кислоты с более светлой окраской [57, 58]. Реакцию ведут при температуре порядка 275 °С и давлении около 40 атм, при таком давлении процесс протекает в жидкой фазе и обеспечивается необходимое парциальное давление кислорода. Теплота, выделяющаяся при реакции, снимается за счет кипения растворителя и конденсации его паров. При проведении процесса при недостатке кислорода образуются побочные, часто окрашенные продукты, поэтому в реакционной системе количество кислорода всегда должно быть выше стехиометрического. Конверсия *n*-ксилола в таком процессе обычно превышает 95%, а выход терефталевой кислоты равен 90%. Поскольку при высоких температурах реакции кислая среда, содержащая бром, вызывает коррозию, процесс в ряде случаев ведут в аппаратах из титана или хастеллоя С.

Аутоокисление *n*-ксилола в присутствии ацетата марганца и бромистого аммония [59] ведут в перемешиваемом автоклаве объемом 1 л, изготовленном из коррозионностойкого материала и снабженном трубкой для подачи газа, обогревом, внутренним охлаждающим змеевиком, обратным холодильником и устройством для отвода неконденсирующихся газов. В реактор загружают 146,4 г *n*-ксилола (95%-ной чистоты), 375 г уксусной ледяной кислоты, 1,8 г ацетата марганца и 1,5 г бромистого аммония.

При интенсивном перемешивании в реакционную смесь при температуре 195 °С начинают подавать воздух, продувая его со скоростью 1500 л/ч. Манометрическое давление поддерживают на уровне 28 атм. Процесс ведут в течение 2 ч, после чего автоклав охлаждают и разгружают. Осадок неочищенной терефталевой кислоты отфильтровывают, промывают последовательно тремя порциями уксусной кислоты по 400 мл каждая и трижды дистиллированной водой порциями по 400 мл. Получают около 170 г (75% от теоретического выхода) терефталевой кислоты светлой окраски.

3. АКТИВАЦИЯ КЕТОНОМ

В лаборатории аутоокисление *n*-ксилола наиболее удобно проводить в присутствии в качестве активатора кетона, содержащего α-метиленовую группу, при больших концентрациях ацетата кобальта в уксусной кислоте [49]. С практически количественным выходом терефталевая кислота получается при окислении при атмосферном давлении и температуре 90 °С. Как и в случае активации ацетальдегидом при атмосферном давлении, процесс, активированный кетоном, необходимо вести при очень интенсивном перемешивании в течение продолжительного времени. Количество метилэтилкетона в расчете на 1 моль окисленного ксилола составляет 0,2 моля и более, причем активатор можно вводить в реакционную смесь в один прием. Исследовано влияние природы кетона на скорость и индукционный период окисления [60].

В промышленности процесс ведут в течение 1 ч при 130 °С и давлении кислорода 35 атм [61]. Обычно в реакции используют большие количества кетона, однако расходуется он не целиком.

Как и в других процессах окисления *n*-ксилола в уксусной кислоте в присутствии металлсодержащих катализаторов, образующаяся терефталевая кислота в процессе окисления выпадает в осадок и легко отделяется фильтрацией. Фильтрат после удаления воды, являющейся ингибитором окисления, повторно используют вместе со свежей порцией *n*-ксилола и активатора.

При исследовании кинетики окисления ксилолов и некоторых замещенных толуолов выявились интересные в теоретическом отношении аспекты окисления, активированного кетонами [49]. Так, окисление идет легче при высокой электронной плотности реакционного центра, причем константа Гаммета (ρ) равна приблизительно —1. При проведении реакции при атмосферном давлении парциальное давление кислорода оказывает сильное влияние не только на скорость окисления, но и обратный эффект на индукционный период, что трудно объяснить в рамках обычного процесса инициирования. Было высказано предположение, что главную роль в процессе играет прямое окисление углеводорода ионом кобальта.

Процесс окисления *n*-ксилола, активированный метилэтилкетоном [49], проводят в стеклянной колбе емкостью 2 л, снабженной трубкой для подачи газа, термометром с ценой деления 0,2 °С и обратным холодильником. Нижнюю треть колбы нагревают с помощью электрического колбонагревателя, соединенного с регулятором температуры. Реакционную смесь перемешивают на магнитной мешалке (скорость до 800 об/мин), используя металлический стержень, покрытый фторопластом. Для перемешивания можно воспользоваться также высокоскоростной мешалкой, выполненной из нержавеющей стали 316 с герметичным затвором. Показателем хорошего перемешивания является образование воронки в реакционном растворе.

В колбу загружают 106 г (1,0 моль) *n*-ксилола (98%-ной чистоты), 24,9 г (0,1 моля) ацетата двухвалентного кобальта в виде его тетрагидрата (высушенного на воздухе при комнатной температуре), 21,6 г метилэтилкетона и 900 г (15 молей) ледяной уксусной кислоты (99,5%-ной чистоты). При нагревании до 90 °С и быстром перемешивании в колбу над поверхностью раствора пропускают очень сухой кислород, регулируя его подачу вентилем тонкой регулировки, причем на выходе из холодильника скорость газа поддерживают на уровне 40 мл/мин. По мере образования иона трехвалентного кобальта раствор постепенно меняет окраску от фиолетовой до темно-зеленой, при этом скорость поглощения кислорода резко возрастает. В первые 6 ч реакции необходимо охлаждать реакционную смесь для поддержания в ней температуры 90 °С, что достигают с помощью обдува ее холодным воздухом. В этот период времени приходится несколько раз подрегулировать скорость подачи кислорода для поддержания ее на заданном уровне. Реакцию ведут в течение 24 ч, после чего подачу кислорода прекращают, а образовавшийся зеленый раствор охлаждают.

Терефталевую кислоту отфильтровывают и промывают 500 мл воды и 50—100 мл этанола. После сушки при 100 °С получают 154 г (93%) чистой терефталевой кислоты белого цвета. Остаток после прокаливания — 0,04%, эквивалент нейтрализации 83 (теоретический — 83). Температура плавления диметилтерефталата после одной перекристаллизации 140,3—140,6 °С.

В. Диспропорционирование или перегруппировка карбоксилатов калия

Раеке [62] разработал способ получения с высоким выходом дикалиевой соли терефталевой кислоты нагреванием дикалиевой соли фталевой кислоты при 400—450 °С в присутствии как катализатора соли кадмия или цинка,

аналогичные результаты были получены при использовании в качестве исходного вещества бензоата калия. Ранее соли терефталевой кислоты синтезировали с низким выходом сплавлением дикалиевой соли *п*-сульфобензойной кислоты с формиатом натрия или нагреванием бензоата натрия. В результате интенсивных исследований ряда фирм, некоторые из которых уже упоминались выше, были разработаны промышленные процессы производства терефталевой кислоты в присутствии катализаторов; причем основные патенты на такой процесс взяты фирмой Henkel and Cie.

По методу, разработанному на фирме Mitsubishi [63], бензойную кислоту обрабатывают каустической содой и отделяют калиевую соль от маточного раствора в центрифуге. После смешения полученной соли с рециркулированным катализатором смесь сушат и гранулируют. Из 2 молей бензоата в результате непрерывного процесса в твердой фазе получают 1 моль терефталата и 1 моль бензола. Процесс проводят в атмосфере двуокиси углерода. Раствор снабжен механическими приспособлениями, позволяющими избежать слеживания вещества. Полученный продукт растворяют в воде и обрабатывают серной кислотой. Кислоту отделяют в центрифуге от побочно образующегося сульфата калия и значительных количеств других примесей. Такую неочищенную терефталевую кислоту применяют в производстве диметилтерефталата.

Основным продуктом диспропорционирования бензоата калия является терефталевая кислота, содержащая небольшие примеси изофталевой и других поликарбоновых кислот. *п*-Карбоксибензальдегид в такой реакции не образуется вообще. Кислота получается со светло-желтым оттенком, от которого избавляются в процессе очистки.

Огата [64] подробно исследовал кинетику и механизм термической перегруппировки калиевых солей различных бензолкарбоновых кислот. Реакцию проводили в присутствии как катализатора иодистого кадмия в среде расплавленного цианата калия, в котором легко растворяются исходные соли. Для реакций изофталата, бензоата и фталата калия были получены следующие кинетические уравнения: $v = k\,[CdI_2][\text{Изофталат}]$, $v = k[CdI_2]\,[\text{Бензоат}]$ и $v = k_1[CdI_2]\{[\text{Фталат}] + k_2[CdI_2]\}\,[\text{Фталат}]^2$. Полагают, что как перегруппировка, так и диспропорционирование протекают через активированный комплекс сэндвичевого типа между ионом Cd^{2+} и двумя карбоксилатными соединениями. Вместе с тем, как было показано Ратуски [65], при проведении реакции в расплаве цианата калия из солей различных бензолкарбоновых кислот образуется одна и та же смесь. Исследованию были подвергнуты такие соли, как фталаты, изофталаты, терефталаты, бензоаты и смеси бензоата с тримезоатом, тримеллитатом и гемимеллитатом. В каждом случае при проведении реакции в среде цианата калия при 425 °С и последующей этерификации полученных кислот смесь имела такой состав: 18—20% метилбензоата, 18—20% диметилтерефталата, 31—33% диметилизофталата, 5—6% диметилфталата, 9—10% триметилтримезоата, 12% триметилтримеллитата и 1—2% триметилгемимеллитата. Эти результаты подтверждают высказанное ранее предположение, что увеличению выхода терефталата калия способствует сдвиг равновесия в результате выпадения образующегося терефталата в осадок.

Перегруппировку фталата калия проводят в большой пробирке, в которую загружают тщательно высушенную смесь 25 г фталата калия и 1 г окиси кадмия [62]. При медленном пропускании сухой двуокиси углерода пробирку нагревают в течение 1 ч при 410 °С в металлическом блоке или на воздушной бане. После охлаждения пробирку разбивают и растворяют ее содержимое в горячей воде. Раствор фильтруют и подкисляют концентрированной соляной кислотой. Выход терефталевой кислоты составляет 11—12 г.

Г. Другие методы синтеза

Имеются данные [66], что в результате карбоксилирования бензойной кислоты с выходом более 80% получается смесь фталевой и терефталевой кислот. В качестве карбоксилирующих агентов применяются карбонаты щелочных металлов, полученные взаимодействием двуокиси углерода с алкоголятами металлов.

Терефталевую кислоту можно получить также из бензонитрила нагреванием его вместе с карбонатом калия в запаянной ампуле при 360—500 °С. В присутствии как катализатора иодистого кадмия выход терефталевой кислоты составляет не более 33%, без катализатора выход терефталевой кислоты не превышает 8%. В значительных количествах в качестве побочного продукта образуется изофталевая кислота [67].

Алкилзамещенные ароматические соединения окисляются до соответствующих карбоновых кислот двуокисью серы под давлением в отсутствие катализатора и растворителя [68]. Реакция описывается следующим суммарным уравнением:

$$RCH_3 + \frac{3}{2} SO_2 \longrightarrow RCOOH + \frac{3}{2} S + H_2O.$$

При окислении *п*-ксилола избытком двуокиси серы в течение 6 ч при 280 °С и давлении 300 атм выход терефталевой кислоты достигает 90%. По-видимому, процесс является гомогенным, причем скорость его пропорциональна квадрату концентрации исходного углеводорода. Катализаторами реакции являются бром и иод, ингибиторами — металлическая медь или серебро, никакого влияния на нее не оказывают инициаторы и ингибиторы свободнорадикальных реакций. Исследовано влияние различных условий реакции, в том числе и таких факторов, как размер реактора; найдены оптимальные условия синтеза промышленно важных кислот.

Шипмен [68] опубликовал обзор по окислению соединениями серы в других условиях. При нагревании ксилола с соединениями серы при 300 °С в присутствии большого избытка воды под давлением порядка 170 атм образуются фталевые кислоты. В водных системах двуокись серы применяется и одна, и вместе с сероводородом, сульфитами аммония и щелочных металлов или со смесью сульфата и сульфида [69]. Для окисления применяли также элементарную серу в воде и смесь серы с основанием. Было показано, что окислителем в таких реакциях выступает смесь неорганических водорастворимых полисульфидов.

Разбавленный водный бромистый водород (5%) катализирует окисление таких водорастворимых метилароматических соединений, как замещенные бензойные кислоты, до соответствующих карбоновых кислот [70]. Реакцию ведут при высоком давлении кислорода в течение 2—4 ч при температуре порядка 200 °С. При окислении таким способом толуиловой кислоты терефталевая кислота получалась с выходом, превышающим 90%. Окисление ароматических соединений с изопропильными группами и водонерастворимых соединений идет лучше в присутствии добавок соединений ванадия.

Кроме *п*-ксилола в качестве исходных веществ, для синтеза терефталевой кислоты применяли различные диалкилбензолы и другие производные бензола. В последние годы изучали окисление ароматических соединений с этильными, изопропильными, изобутильными и *втор*-бутильными группами [70—80]. К разряду других соединений, из которых получали терефталевую кислоту, относятся *п*-ацетилкумол [81], хлорметилтолуол, хлорметилкумол [82], диацетилбензол [83—85], *п*-цианотолуол, *п*-цианоацетофенон [86], ацетилтолуиловая кислота, α,α'-диокси-*п*-диизопропилбензол [85] и *п*-толилкарбинол [87].

Бензолкарбоновые кислоты получают окислением углей, но этот способ представляет в основном интерес для установления структуры углей,

значение его как синтетического способа невелико. Одним из вариантов проведения этой реакции является окисление угля в суспензии водного карбоната натрия воздухом. В продуктах окисления угля в щелочном растворе перманганата были выделены и идентифицированы многие возможные бензолкарбоновые кислоты. Выход ароматических карбоновых кислот при окислении угля кислородом в водной каустической соде составляет 43% [88]. Среди них на долю бензолдикарбоновых кислот приходится только 7,1%, причем выход фталевой кислоты равен 5,9%, изофталевой кислоты 1,1% и терефталевой кислоты 0,1%. Остальные примерно 36% распределяются поровну между три- и тетракарбоновыми кислотами.

Более детально изучена возможность использования в синтезе терефталевой кислоты различных окислителей, причем, судя по литературным данным, многие описанные методики представляют несомненный интерес. С выходом 80% терефталевая кислота получается при пропускании двуокиси азота через раствор *п*-ксилола в уксусной кислоте, содержащей ацетат кобальта как катализатор; реакцию проводят в автоклаве при 150 °С [89]. Окисление различных диалкилбензолов двуокисью азота проводили в среде трихлорбензола [90].

Прекрасным окислителем является водный раствор бихромата натрия, при окислении которым *п*-ксилола при температуре 280—290 °С под давлением удается получить терефталевую кислоту с выходом 78% [91]. Фридман [92] добился 92%-ного выхода терефталевой кислоты окислением *п*-цимола 50%-ным избытком бихромата. Эта реакция представляет собой общий способ окисления алкилароматических соединений. Более подробно этот способ синтеза кислот рассмотрен в разд. VII,В,2 при обсуждении способов получения 2,3-нафталиндикарбоновой кислоты.

Внимание исследователей продолжает привлекать окисление диалкилбензолов азотной кислотой [79, 80]. При надлежащем способе добавления азотной кислоты в сферу реакции, соответствующем типе реактора и тщательно выбранных условиях окисления (температура и давление) удалось получить терефталевую кислоту из *п*-ксилола с выходом около 90% [93].

При разработке способов производства ароматических нитрилов каталитическим окислением алкилбензолов в присутствии аммиака внимание исследователей было привлечено также к окислению терефталонитрила. Гидролиз нитрила водным аммиаком под давлением приводит непосредственно к аммонийным солям терефталевой кислоты [94]. Интересным способом получения терефталевой кислоты является обменная реакция нитрильных и карбоксильных групп. При нагревании *п*-толуиловой кислоты и *п*-цианобензойной кислоты при 250 °С образуются терефталевая кислота и *п*-толунитрил. Если выделяющийся толунитрил непрерывно удалять из сферы реакции, то в результате сдвига равновесия удается получить дикарбоновую кислоту с почти количественным выходом [92]. Последующим аутоокислением выделенного толунитрила получают *п*-цианобензойную кислоту, которую снова используют в этой реакции.

Д. Очистка

В зависимости от способа получения терефталевой кислоты в ней образуются те или иные примеси. Например, можно заранее предвидеть, что поскольку при окислении азотной кислотой невозможно полностью исключить нитрование, то образующаяся терефталевая кислота не будет чистой. Действительно, продукт окисления азотной кислотой при 270 °С обычно содержит: 93,1% терефталевой кислоты, 3,6% *п*-нитробензойной кислоты, 1,8% 3-нитротолуиловой кислоты, 1,1% *п*-толуиловой кислоты и 0,23% цианобензойной кислоты. Изменением условий реакции можно снизить количество примесей [93].

Относительно более чистый продукт получается при окислении воздухом. Однако в процессах, которые ведут в присутствии больших количеств катализатора, для очистки от примесей ионов металлов необходима тщательная промывка получаемого продукта. При использовании в качестве активатора брома возможны различные побочные реакции, дающие дополнительные примеси. В промышленных процессах продукт может загрязняться в результате коррозии. В конечном продукте найдены следующие промежуточно образующиеся соединения: *п*-метилбензальдегид, *п*-толуиловая кислота, *п*-оксиметилбензальдегид, *п*-оксиметилбензойная кислота и следы гидроперекиси; выделены также следующие побочные продукты: формальдегид, *п*-крезол и смолистый остаток [96]. К числу основных примесей следует также добавить 4,4'-дикарбоксибензофенон и 3,6-дикарбоксифлуоренон-9, которые удалось обнаружить экстракцией этерифицированной кислоты хлороформом с последующим хроматографированием в колонке с окисью алюминия [97].

Так как при не очень высоких температурах терефталевая кислота плохо растворима почти во всех органических растворителях и имеет относительно низкую упругость паров, то традиционным способом ее очистки является этерификация метанолом с последующей перекристаллизацией или перегонкой диметилового эфира и гидролиз очищенного эфира до чистой кислоты. При этом, поскольку в синтезе полиэфиров переэтерификацией используется сам диметилтерефталат, то необходимость в гидролизе часто отпадает. Вопрос очистки терефталевой кислоты без превращения ее в эфир стал очень актуальным в связи с начавшейся в 1960 г. разработкой процесса получения полиэфиров непосредственно из очень чистой терефталевой кислоты. Обращают внимание на следующие преимущества производства полиэфирного волокна без участия диметилтерефталата: лучшие экономические показатели производства, такие же или более низкие расходы при монтаже и 15%-ный выигрыш в весе.

К методам получения мономерно чистой терефталевой кислоты относятся: фракционная кристаллизация и кристаллизация по размеру частиц, селективная экстракция растворителями, возгонка и превращение в производные, очистка которых легче. По экономическим соображениям промышленность могут заинтересовать только перекристаллизация и экстракция. Для очистки кислоты от примесей, образующихся в процессе с активацией бромом и кетонами, рекомендуется использовать метил- или этилцеллюлозу, диэтиленгликоль, диэтиловый эфир и диоксан [98].

При очистке терефталевой кислоты, получающейся окислением *п*-ксилола воздухом, основная проблема, которую приходится решать, заключается в удалении побочно образующейся *п*-формилбензойной кислоты. Хотя она очень легко окисляется и неплохо растворяется в реакционной среде, тем не менее содержание *п*-формилбензойной кислоты в неочищенной терефталевой кислоте в зависимости от условий синтеза колеблется от 0,2 до 20 вес.%. Как показал Фуджита с сотр. [99], *п*-формилбензойная кислота кристаллизуется вместе с терефталевой кислотой в одной кристаллической решетке, поэтому содержание ее нельзя снизить ниже определенного предела. Перекристаллизацией терефталевой кислоты при высоких температурах и давлениях из воды, ацетонитрила, уксусной кислоты или диметилсульфоксида не удается довести содержание в ней *п*-формилбензойной кислоты до уровня более низкого, чем 0,1 ее первоначальной концентрации. Так, в результате кристаллизации 5 г терефталевой кислоты, содержащей 10% альдегида, при температуре 260 °С из 50 г уксусной кислоты получается продукт с концентрацией альдегида 1,1%. Содержание *п*-формилбензойной кислоты в терефталевой кислоте мало меняется и при экстракции ее такими растворителями, как вода, диэтиловый эфир, ацетон, ацетонитрил или уксусная кислота.

Анализ последних патентных данных показывает, что для очистки сейчас пытаются приспособить окисление, гидрирование и обработку кислотами. Для получения растворов неочищенной кислоты необходимо поднимать температуру до 300 °С, однако можно обработку проводить и в суспензии. Окисление обычно проводят воздухом в присутствии катализатора [100—103]. Серным ангидридом можно обрабатывать растворы неочищенной кислоты в сульфитах щелочных металлов [104]. В качестве окислителя часто применяют щелочной перманганат [105]. Гидрирование можно проводить в воде в присутствии палладиевых или никелевых катализаторов на носителе [106]. Обработка кислотами заключается в том, что неочищенную терефталевую кислоту нагревают с фосфорной кислотой в количестве нескольких процентов [107] или серной кислотой [108, 109]. Описана перекристаллизация терефталевой кислоты из концентрированной серной кислоты и из расплавленной бензойной кислоты при 150 °С [110].

Очистка терефталевой кислоты, полученной окислением азотной кислотой, направлена прежде всего на удаление азотсодержащих примесей. Для перекристаллизации используются смесь тетрагидрофурана с водой [111], циклооктандиол или соответствующий кетоспирт [112], а также ангидриды карбоновых кислот, например бензойной [113]. Хорошие результаты дает перекристаллизация из воды со ступенчатой распрессовкой и охлаждением [114, 115]. Удалению азотсодержащих примесей способствует нагревание с водными растворами пиросульфита или сульфита натрия [116]. В основу одного из способов очистки положено образование соли с пирролидоном [117].

Обработкой водных растворов терефталатов щелочных металлов удобнее всего пользоваться для очистки продукта, получающегося диспропорционированием. Такую обработку ведут с применением гипохлорита натрия [118], перманганата калия [119], активированного угля [120] или воздуха в присутствии благородного металла.

IV. ИЗОФТАЛЕВАЯ КИСЛОТА

А. Получение

Изофталевая кислота образуется из *м*-ксилола и других *мета*-дизамещенных производных бензола с помощью тех же препаративных способов, которые используются в синтезе терефталевой кислоты, исходя из *п*-ксилола или других *пара*-дизамещенных производных бензола. При этом, как правило, процесс идет в таких же условиях. До того как были разработаны способы разделения *п*- и *м*-изомеров низкотемпературной кристаллизацией, во многих процессах окисления исходным продуктом служила смесь ксилолов, а в результате реакции получали смесь *м*- и *п*-дикарбоновых кислот. Используя небольшую разницу в растворимости и большое различие в скоростях этерификации изомерных кислот, были разработаны способы выделения изофталевой кислоты из таких смесей. Сегодня эти способы утратили препаративное значение, но используются для очистки изофталевой кислоты, так как технический продукт содержит до 2% терефталевой кислоты.

Промышленное производство изофталевой кислоты началось в 1956 г., в основу его положено окисление *м*-ксилола серой в среде водного аммиака [121]. При 260—315 °С и давлении 70—140 атм образуются амиды, которые гидролизуют серной кислотой [122]. Побочными продуктами в таком процессе являются бензойная и толуиловая кислоты. В настоящее время изофталевую кислоту получают в промышленных масштабах также аутоокислением *м*-ксилола в уксусной кислоте в присутствии как катализатора соли кобальта и как активатора бромида. Этот способ окисления описан в разд. III. Выход изофталевой кислоты составляет около 75%.

Б. Производство и применение

В 1965 г. было произведено около 30 тыс. т изофталевой кислоты [123], из них 11,3 тыс. т израсходовано в производстве ненасыщенных полиэфиров. По сравнению с более дешевыми полифталатами полиизофталаты характеризуются лучшим качеством и более легкой перерабатываемостью. Растущий спрос находят материалы на их основе, устойчивые к действию химических реагентов. В производстве алкидных полимеров было использовано 9 тыс. т изофталевой кислоты, такие полимеры находят все большее и большее применение в красках и промышленных покрытиях. Более 4,5 тыс. т изофталевой кислоты пошло на производство пластификаторов поливинилхлорида, полиэфирных волокон и пленок, полиамидных волокон и высокотермостойких полимеров; к этой же статье расхода следует отнести и расход изофталевой кислоты для получения ее хлорангидрида. 15% выпущенной изофталевой кислоты было экспортировано [121].

В. Очистка

Способы очистки терефталевой и изофталевой кислот от примесей одного типа одинаковы. Так, обработкой щелочных растворов изофталевой кислоты окислителями, например гипохлоритом натрия [124], или адсорбентами, например активированным углем [120], избавляются прежде всего от карбоксиальдегидов. Разработан ряд способов очистки изофталевой кислоты от терефталевой кислоты, количество которой определяется содержанием в исходном *м*-ксилоле *п*-изомера.

В основу большинства способов очистки продуктов, содержащих примесь терефталевой кислоты, положена несколько лучшая растворимость изофталевой кислоты в воде и органических растворителях. Смеси кислот разделяют выщелачиванием водой при 150 °С [125, 126] или экстракцией горячим метанолом [127] или диметилформамидом [128]. При медленном охлаждении водных растворов смеси кислот получается смесь, в которой кристаллы каждого из изомеров отличаются по размеру от кристаллов другого изомера, что позволяет разделить их просеиванием [129]. Смесь кристаллов можно разделить также флотацией в смеси толуола с четыреххлористым углеродом, при этом на поверхности остаются кристаллы изофталевой кислоты, тогда как терефталевая кислота погружается на дно [130].

Известны также процессы, основанные на разнице в растворимости солей кислот. Используют, например, аммонийные [131], пиридиниевые [132] и соли таллия(I). Таллиевая соль терефталевой кислоты практически нерастворима в воде, тогда как изофталат таллия в воде растворяется хорошо [133]. Для разделения кислот ацетат одновалентного таллия добавляют к холодному аммиачному раствору обеих кислот.

Для очистки используют также различия в скоростях этерификации изомерных кислот. Описан непрерывный процесс [134], основанный на том, что при 180 °С в отсутствие катализатора изофталевая кислота этерифицируется в 12—14 раз быстрее терефталевой кислоты.

Известно много работ по разделению смеси трех изомерных бензолдикарбоновых кислот. В основу разделения положено различие в растворимости аммониевых, кальциевых и бариевых солей в воде. Терефталевая кислота отделяется в виде нерастворимой аммонийной соли, фталевая кислота частично отделяется от изофталевой в виде нерастворимой кальциевой соли [80]. Имеется подробное описание промышленного процесса [135].

V. СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ

А. Общие препаративные способы синтеза сложных эфиров

В синтезе сложных эфиров ароматических дикарбоновых кислот используются практически все способы получения эфиров карбоновых кислот. Как и можно было ожидать, наибольшее значение имеет способ, основанный на реакции самих ароматических дикарбоновых кислот со спиртами в присутствии сильной минеральной кислоты в качестве катализатора. Для получения эфиров часто применяются также реакции спиртов с хлорангидридами, ангидридами или другими эфирами кислот.

Соли карбоновых кислот могут реагировать с галогеналкилами или хлористым тионилом и спиртами. Неплохим способом синтеза эфиров является алкоголиз ароматических нитрилов, которые легко получить путем окислительного аммонолиза. Метиловые эфиры, необходимые для аналитических целей, можно синтезировать с использованием диазометана; еще лучше с этой целью применять триметилсилиловые эфиры, образующиеся при действии на кислоты *бис*-(триметилсилил)ацетамида.

К новым, разработанным в последние годы способам этерификации ароматических дикарбоновых кислот относятся нагревание кислоты и триметилфосфита в присутствии кислотного катализатора [136] и обработка ангидрида кислоты диметилсульфитом в присутствии фтористого калия [137]. Реакция галогеналкилов с солями карбоновых кислот катализируется третичными аминами [138] или солями четвертичных аммониевых оснований [139]. В качестве растворителей в этой реакции применяются диметилформамид и диметилсульфоксид [140].

Для этерификации ароматических дикарбоновых кислот алифатическими спиртами и гликолями используют самые различные катализаторы, многие из которых даже превосходят минеральные кислоты. В последнее время в качестве катализатора были предложены следующие соединения: метандисульфокислота и метантрисульфокислота [141], N,N′-карбонилдиимидазол [142] и серная кислота вместе с формиатом аммония [143]. К металлсодержащим катализаторам относятся трехокись сурьмы [144, 145], оксалат сурьмы [146], оловянные соли карбоновых кислот [147], окись олова(II) [148], тетра-*бис*-(2-этилгексил)титанат [149] и другие тетраалкилтитанаты [150] и гидратированная двуокись титана [151].

В последние годы этерификацию в паровой и жидкой фазе стали проводить в присутствии гетерогенных катализаторов. Например, через смесь терефталевой кислоты с силикагелем или окисью алюминия при повышенных температурах пропускают метанол [152], причем предпочтительно процесс проводить в кипящем слое такого катализатора [153]. В числе других гетерогенных катализаторов назовем фосфорную кислоту на окиси кремния [154], гидроокись натрия на активированном угле [155], различные соли катионообменных полимеров [156] и мелко измельченную титановую кислоту [157].

Б. Эфиры фталевой кислоты

На этерификации фталевого ангидрида основан синтез полиэфиров алкидного типа. Большой интерес к получению моно- и диалкиловых эфиров связан также с тем, что фталаты широко применяются в качестве пластификаторов, все это дает основание хотя бы вкратце остановиться на способах их получения.

1. МОНОЭФИРЫ

а. Моноэфиры нормальных спиртов [158]

Фталаты спиртов от метилового до бутилового получают кипячением 4 г фталевого ангидрида с 1 г спирта в течение 30 мин. Эфиры спиртов от амилового до эйкозилового синтезируют нагреванием при 105—110°C спирта и ангидрида в молярном соотношении 1 : 2, причем продолжительность нагревания возрастает с увеличением молекулярного веса спирта и колеблется в интервале 0,5—2,0 ч.

После окончания синтеза реакционную массу фталатов спиртов от метилового до гексилового встряхивают с 25 мл бензола, отфильтровывают от избытка ангидрида и нейтрализуют разбавленным раствором бикарбоната натрия до слабокислой реакции. Для удаления непрореагировавшего спирта или диэфира, который может быть побочным продуктом реакции, водный слой экстрагируют три раза бензолом порциями по 50 мл. Добавлением разбавленной соляной кислоты к водному раствору выделяют эфиры, представляющие собой бесцветные жидкости или белые кристаллические вещества. Их очищают перекристаллизацией из смеси 90% петролейного эфира и 10% бензола. Высокомолекулярные эфиры, которые после нейтрализации разбавленным основанием находятся в эмульсии, экстрагируют диэтиловым эфиром. Выделенное твердое вещество обрабатывают при 30 °C водой в течение 45 мин и после сушки остаток экстрагируют хлороформом.

б. Кислый втор-октилфталат [159]

При разделении *d*- и *l*-октанола-2 одной из стадий является получение кислого эфира фталевой кислоты и вторичного октилового спирта. Смесь 130 г (1 моль) вторичного октилового спирта и 148 г (1 моль) фталевого ангидрида нагревают при перемешивании в течение 12—15 ч на масляной бане при 110—115 °C. После охлаждения реакционную смесь выгружают в 8 л воды, содержащей 150 г (1,4 моля) безводного карбоната натрия. При этом твердое вещество постепенно переходит в раствор. Если при этом получается непрозрачный раствор, то его вначале экстрагируют эфиром. При добавлении к раствору избытка разбавленной соляной кислоты в виде масла выпадает *втор*-октилфталат, который быстро затвердевает. Полученный продукт отфильтровывают, промывают водой, тщательно растирают в ступке с водой, после чего еще раз отфильтровывают и сушат. Очищают его перекристаллизацией из петролейного эфира (фракция с т. кип. 60—70 °C) или ледяной уксусной кислоты, получая его в виде игл с т. пл. 55 °C. При использовании чистого вторичного октилового спирта выход кислого фталата близок к количественному.

2. ДИЭФИРЫ

Диэфиры получают нагреванием моноэфиров с избытком спирта и катализатора. Описан промышленный способ производства [160] эфиров, использующихся в качестве пластификаторов, взаимодействием олефинов с числом атомов углерода больше пяти с кислым алкилфталатом в присутствии кислого катализатора.

Диэфиры чаще всего получают непосредственно из ангидрида [161]. В качестве катализаторов применяются концентрированная серная кислота и ее кислые соли, ароматические сульфокислоты и фосфорная кислота, причем для того чтобы реакция протекала с высокой скоростью, ее ведут в присутствии сравнительно больших количеств таких катализаторов. Во избежа-

ние образования в качестве побочных продуктов олефинов и простых эфиров в этерификации используют в качестве катализаторов амфотерные окиси и гидроокиси элементов I—IV и VII групп периодической системы элементов [162]. Наиболее эффективным катализатором оказалась гидроокись алюминия, хорошие результаты получаются также при использовании амфотерных соединений меди, магния, цинка, алюминия, галлия, индия, тория, олова, свинца, мышьяка и сурьмы. Этерификация идет в условиях гомогенного катализа, ее можно проводить при температуре кипения спирта в отсутствие добавок, способствующих уносу воды из сферы реакции.

В. Эфиры терефталевой кислоты

1. ДИМЕТИЛТЕРЕФТАЛАТ

Диметилтерефталат, предназначенный для использования в синтезе полимеров, получают в промышленности из терефталевой кислоты в среде метанола в присутствии катализаторов и без них. Раньше диметилтерефталат синтезировали с высоким выходом в присутствии серной кислоты при 105 °С и избыточном давлении 3,5 атм, однако наряду с основной реакцией довольно интенсивно протекала реакция образования из метанола простого диметилового эфира. При более высоких давлениях и температурах выше 200 °С этерификация протекает довольно хорошо даже в отсутствие катализатора. По мере взаимодействия нерастворимой терефталевой кислоты с метанолом образуется однородный раствор, так как даже монометиловый эфир характеризуется хорошей растворимостью. Степень превращения определяется равновесностью этерификации, поэтому для исключения возможности протекания обратной реакции за счет выделяющейся воды процесс ведут в присутствии избытка метанола. В промышленности диметилтерефталат обычно получают с выходом выше 95% [121]. Очищают его перекристаллизацией, перегонкой или обоими методами. Диметилтерефталат синтезируют также этерификацией монометилтерефталата, продукта окисления метилтолуилата, синтез которого был описан выше.

С высокими выходами ароматические метиловые эфиры образуются в присутствии 2 эквивалентов комплекса трехфтористого бора и метанола в большом избытке метанола. Этот способ рекомендуется как удобный и простой способ синтеза многих ароматических сложных эфиров.

а. Кислотнокаталитическая этерификация терефталевой кислоты в избытке метанола

В реактор фирмы Pfaudler объемом 37,85 л загружают 1,5 кг терефталевой кислоты и 22,5 кг метанола. К такой смеси при перемешивании медленно добавляют 1,5 кг 94—96%-ной серной кислоты. Не прекращая перемешивания, реакционную смесь быстро нагревают до 64 °С и кипятят ее при такой температуре в течение 5 ч. После окончания нагревания мешалку выключают и охлаждают реакционный раствор до 10 °С. После выдерживания в течение 1 ч при этой температуре выпавший твердый осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера. Полученный эфир промывают 1 кг холодного метанола.

С фильтра осадок переносят снова в реактор, куда добавляют также 14,5 кг свежего метанола. Полученную смесь кипятят при перемешивании в течение 1 ч. По окончании нагревания реакционную смесь выливают на обогреваемый (60 °С) фильтр, при охлаждении фильтрата в течение 1 ч при 10 °С выпадает кристаллический диметилтерефталат, который отфильтровывают, промывают 1 кг холодного метанола и сушат в вакуум-шкафу при 70 °С.

б. Этерификация терефталевой кислоты в избытке метанола при повышенных температурах [163]

В автоклав загружают 1,5 кг терефталевой кислоты и 22,5 кг метанола. При перемешивании автоклав нагревают до 270—275 °C, при этом давление поднимается до 125—140 атм. За 45 мин степень завершенности этерификации достигает 92—95%. После окончания нагревания и прекращения перемешивания реакционную смесь охлаждают до 10 °C и выдерживают при этой температуре в течение 1 ч. Выпавший диметилтерефталат отфильтровывают.

в. Этерификация терефталевой кислоты комплексом трехфтористого бора с метанолом [164]

В круглодонную колбу на 2 л, снабженную обратным холодильником, загружают 166 г (1,0 моль) терефталевой кислоты, 220 мл (2 экв.) комплекса трехфтористого бора с метанолом, содержащего 51% BF_3, и 1100 мл сухого метанола. Смесь перемешивают при кипячении в течение 6 ч. После охлаждения полученную смесь выливают в насыщенный раствор бикарбоната натрия и выделяют диэфир. Выход диметилтерефталата составляет 95%.

2. *БИС*-(ОКСИАЛКИЛ)ТЕРЕФТАЛАТ

Оксиалкиловые эфиры ароматических дикарбоновых кислот обычно получают взаимодействием гликолей или эпоксидов с кислотами или их диалкиловыми эфирами. Наиболее важным представителем ряда оксиалкиловых эфиров является *бис*-(2-оксиэтил)терефталат, применяющийся в синтезе полиэтилентерефталата. Его получают переэтерификацией диметилтерефталата в избытке этиленгликоля. Реакцию проводят в расплаве при 197 °C в присутствии как катализатора ацетата кальция и трехокиси сурьмы с отгонкой выделяющегося метанола. Как правило, оксиэтиловый эфир не выделяет, а нагреванием его при 283 °C получают полимер, отгоняя при этом образующийся в результате реакции эфирного обмена этиленгликоль.

Описаны различные способы получения *бис*-(2-оксиэтил)терефталата, многие из них являются непрерывными [165—178]. В реакции переэтерификации применяются различные катализаторы, в том числе окись титана, ацетат цинка и ионообменные полимеры. Изучена относительная эффективность таких катализаторов, как алкоксиды, феноксиды и карбоксилаты натрия, проведена корреляция между электроотрицательностью металлов и их каталитической активностью [169]. Прямую этерификацию терефталевой кислоты этиленгликолем проводят в присутствии катализаторов, которые используются в других процессах этерификации, в том числе окиси титана [179] и окислов многих других металлов [180].

Терефталевая кислота реагирует с окисью этилена в среде различных растворителей и в присутствии ряда катализаторов. К ним относятся трифенилфосфин в метилэтилкетоне [181], трибутилфосфин в изопропаноле [182], безводный триэтиламин в абсолютном метаноле [183, 184], трипропиламин в метилэтилкетоне [185], диметиланилин в пропаноле [186] и N,N′-диметилциклогексиламин в бутаноле [187]. Аналогичные результаты получаются при использовании водного едкого натра [188—191]. В качестве растворителей применяются также ацетонитрил [192], диметилформамид [193, 194] и различные галогенированные углеводороды [195].

Синтез *бис*-(2-оксиэтил)терефталата из терефталевой кислоты и окиси этилена [196] проводят в автоклаве, снабженном мешалкой, трубкой для ввода газа, манометром, карманом для термопары и нагревательной рубашкой. В автоклав загружают суспензию 50 ч. терефталевой кислоты, 159 ч.

метилэтилкетона, содержащего 26,7 ч. окиси этилена и 2,0 ч. три-*н*-пропиламина. Автоклав заполняют азотом и при перемешивании реакционную смесь нагревают до 110 °С. При такой температуре и избыточном давлении 15,75 атм реакционную массу выдерживают в течение 2 ч. Горячую смесь отфильтровывают от 2,5 ч. непрореагировавшей терефталевой кислоты. После охлаждения фильтрата до 10 °С выпавший *бис*-(2-оксиэтил)терефталат отфильтровывают. Выход такого диэфира равен 94,5%. После перекристаллизации из горячей воды он имеет температуру плавления 110,4 °С. Упариванием реакционного раствора получают еще 12 ч. диэфира.

Г. Другие способы синтеза ароматических эфиров

Наиболее многообещающим способом синтеза ароматических эфиров без использования в качестве исходных веществ карбоновых кислот является этерификация нитрилов. Особый интерес вызывает сольволиз терефталонитрила или изофталонитрила в нейтральной или щелочной среде. При взаимодействии нитрилов с гликолями или эпоксидами образуются оксиалкиловые эфиры [197—199] и выделяется аммиак, который можно регенерировать. Сольволиз в гликолях происходит при температурах порядка 200 °С и обязательно в присутствии воды. Реакция с участием окиси этилена протекает легче при более низких температурах, в чем можно убедиться на приведенном ниже примере. Наиболее высоких выходов достигают при использовании различных солей ряда металлов, играющих роль катализатора [200, 201], в их числе соли меди, цинка, кадмия, ртути, никеля, марганца и кобальта.

Известны способы получения терефталатов непосредственным окислением *п*-ксилола или *п*-цимола в присутствии метанола, что позволяет исключить стадию этерификации терефталевой кислоты. С высокими выходами эфиры получают в присутствии бромида кобальта при добавлении метанола и изофталевой или терефталевой кислоты в раствор, содержавший предварительно 85—95% спирта, причем реакцию проводят при 200 °С и давлении 60 атм [202]. Вместо спирта для получения эфиров применяют метиловые эфиры алифатических кислот, выполняющие роль растворителя и этерифицирующего агента [203].

Диметилтерефталат и *бис*-(оксиэтил)терефталат получают деполимеризацией полиэтилентерефталата в метаноле и гликолях при температурах до 300 °С в присутствии катализатора.

Из терефталонитрила и окиси этилена *бис*-(оксиэтил)терефталат получают по следующей методике [204]. В трехгорлую колбу емкостью 1 л, снабженную обратным холодильником, мешалкой, термометром и трубкой для ввода окиси этилена, доходящей до дна колбы, загружают 50 ч. терефталонитрила, 30 мол.% окиси магния и 400 ч. воды. Полученную суспензию нагревают при перемешивании при 85—90 °С и добавляют при этом окись этилена со скоростью 6 ч. в 1 ч. Через 10 ч реакционную смесь охлаждают. Выпавший кристаллический продукт отфильтровывают, получая 79,5 ч. (выход 80,2%) *бис*-(оксиэтил)терефталата с т. пл. 108—110 °С.

Д. Очистка

Диалкиловые эфиры бензолдикарбоновых кислот, как правило, очищают перегонкой в вакууме или перекристаллизацией. В первую очередь из реакционной смеси удаляют катализатор. При использовании кислотных катализаторов это достигается обработкой полученной массы разбавленны-

ми основаниями, например бензолсульфокислоту удаляют промывкой водным раствором карбоната натрия. От таких катализаторов, как соединения цинка, олова или титана, освобождаются обработкой раствора активированным углем [205].

Во избежание образования при перегонке эфиров продуктов деструкции и повышения чистоты дистиллята продукт реакции этерификации подвергают предварительной обработке. Алкилфталаты, например, перегоняют в присутствии активированной окиси алюминия [206], а диметилтерефталат перегоняют с добавкой адипиновой кислоты [207] или трифенилфосфита [208].

VI. ХЛОРАНГИДРИДЫ КИСЛОТ

А. Использование в качестве мономеров и получение

Интерес к хлорангидридам ароматических дикарбоновых кислот как мономерам для синтеза конденсационных полимеров связан с их высокой реакционной способностью, проявляющейся в энергичном взаимодействии при низких температурах с соединениями с активными атомами водорода (аминами и спиртами) в присутствии акцептора протонов. Обычный способ проведения этого процесса, называемого межфазной конденсацией, основан на классической реакции ацилирования аминов и спиртов по Шоттену — Бауману и разделении аминов по Хинсбергу. Реакция протекает на границе раствора хлорангидрида дикарбоновой кислоты в несмешивающемся с водой органическом растворителе и водного раствора диамина или диола. В межфазной поликонденсации применяются алифатические первичные или вторичные диамины или бисфенолы в виде их динатриевых солей. Вследствие низкой реакционной способности не удается получить высокомолекулярные полимеры на основе ароматических диаминов и алифатических диолов.

Имеются хорошие препаративные методики поликонденсации хлорангидрида фталевой кислоты с вторичным циклическим диамином, например пиперазином [209], хлорангидрида терефталевой кислоты с первичным алифатическим диамином, этилендиамином, и хлорангидрида изофталевой кислоты с натриевой солью бисфенола А, например [210]. Полиэфиры на основе хлорангидрида терефталевой или изофталевой кислоты и алифатических гликолей получают в безводной среде в расплаве.

Хлорангидриды ароматических кислот синтезируют обычными способами, исходя из самих кислот и хлористого тионила или пятихлористого фосфора. При использовании пятихлористого фосфора реакцию проводят при близком к эквивалентному соотношению кислоты или ее соли и пятихлористого фосфора. Реакцию сначала ведут при комнатной температуре, а заканчивают при нагревании. Реакция идет более гладко в среде таких растворителей, как бензол или хлороформ.

При получении хлорангидридов с использованием хлористого тионила побочными продуктами являются исключительно газообразные вещества, а образующийся хлорангидрид легче поддается очистке. Однако под действием хлористого тионила хлорангидрид фталевой кислоты получается только при высоких температурах в присутствии безводного хлористого цинка [211]. В более мягких условиях из фталевой кислоты образуется ангидрид, и на этом реакция заканчивается *. При синтезе хлорангидридов ароматических карбоновых кислот с использованием хлористого тионила

* Дифеновая кислота, образующая семичленный ангидрид, взаимодействует с кипящим хлористым тионилом с образованием хлорангидрида дифеновой кислоты [318, 319].— *Прим. перев.*

часто в качестве катализатора добавляют небольшие количества пиридина; в последнее время для этой цели используют амиды, особенно часто диметилформамид [212, 213].

Для получения хлорангидридов кислот применяются и различные другие реагенты, в том числе и хлорангидриды других карбоновых кислот. Хлорангидрид фталевой кислоты получается с высоким выходом при взаимодействии фталевого ангидрида с бензолтрихлоридом при 110—120 °С в присутствии хлористого цинка [211]. Эту реакцию используют для синтеза хлорангидрида терефталевой кислоты из терефталевой кислоты и гексахлор-*п*-ксилола * [214]; реакция катализируется трифенилфосфитом [215]. В последнее время большой интерес вызывает использование в качестве хлорирующего агента фосгена. Взаимодействие фосгена и внутримолекулярных ангидридов проводят в присутствии диметилформамида [216] или хлорида железа(III) [217] в интервале температур 40—150 °С.

Хлорангидриды карбоновых кислот получают также прямым хлорированием ароматических диальдегидов [218]. С выходом 94% протекает превращение терефталевого альдегида в хлорангидрид терефталевой кислоты при пропускании смеси альдегида и хлора, разбавленной азотом, через трубку, нагретую до 400 °С, и продолжительности пребывания в ней реакционной смеси ~1 с. Хлорангидрид терефталевой кислоты получают также фотохлорированием диметилтерефталата при температуре порядка 180 °С [219—221].

При синтезе ароматических сульфохлоридов исходят из сульфокислот или их солей. Если те и другие недоступны, то сульфохлорид можно получить взаимодействием арена с хлорсульфоновой кислотой. При гидролизе сульфохлоридов получаются сульфокислоты, причем такой способ синтеза выгоднее, чем сульфирование. Сульфохлорид обычно растворяется в органических растворителях, поэтому выделение его и очистка легче, чем сульфокислоты.

Б. Методики получения

1. СИНТЕЗ ХЛОРАНГИДРИДА ТЕРЕФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ ТЕРЕФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ С ПЯТИХЛОРИСТЫМ ФОСФОРОМ [209]

В сухом стакане быстро взвешивают 63 г (0,3 моля) пятихлористого фосфора и вносят его в сухую круглодонную колбу емкостью 2 л, снабженную термометром и сухим холодильником, соединенным с ловушкой хлористого водорода. К пятихлористому фосфору добавляют 25 г (0,15 моля) терефталевой кислоты. После перемешивания реакционную смесь нагревают до 100 °С. При такой температуре твердые вещества образуют жидкость и начинается реакция. При слабом встряхивании или перемешивании добиваются более полного перехода твердых веществ в жидкую фазу. После того как основная часть исходных веществ прореагирует, что занимает примерно 10 мин, реакционную массу нагревают до слабого кипения и выдерживают в таких условиях 1 мин. По охлаждении к реакционной смеси добавляют 250 мл низкокипящего петролейного эфира. При кипячении хлорангидрид терефталевой кислоты растворяется, горячий раствор фильтруют, фильтрат охлаждают сначала до комнатной температуры, а затем помещают в баню со льдом.

---

*В настоящее время из гексахлор-*п*-ксилола исходят при промышленном получении хлорангидрида терефталевой кислоты. К получению хлорангидрида терефталевой кислоты приводит взаимодействие гексахлор-*п*-ксилола в присутствии катализаторов не только с терефталевой кислотой [320] или ее производными (эфирами, солями щелочных металлов) [320], но также с водой [321, 322], малеиновой кислотой [323—325], и монокарбоновыми кислотами (например, уксусной).— *Прим. перев.*

Выпавший кристаллический продукт отфильтровывают и промывают 50—100 мл ледяного низкокипящего лигроина. Хлорангидрид, который предстоит использовать в синтезе полиамидов межфазной поликонденсацией, необходимо еще раз перекристаллизовать из низкокипящего лигроина. После сушки на воздухе в течение 5—10 мин получают 15 г хлорангидрида терефталевой кислоты с т. пл. 83—84 °С.

2. СИНТЕЗ ХЛОРАНГИДРИДА ТЕРЕФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ ТЕРЕФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ С ХЛОРИСТЫМ ТИОНИЛОМ [210, 222]

Смесь 100 г терефталевой кислоты, 500 г хлористого тионила и 2 мл пиридина кипятят в течение 12 ч. Избыток хлористого тионила отгоняют с помощью водоструйного насоса на водяной бане. Оставшийся в колбе хлорангидрид перегоняют в вакууме с использованием короткого дефлегматора. Хлорангидрид имеет т. кип. * 115—116 °С/3 мм рт. ст.; т. пл. 81—82 °С (перекристаллизация из сухого гексана, 100 г/700 мл).

Синтез хлорангидрида можно проводить в среде четыреххлористого углерода [222]. В раствор 16 г терефталевой кислоты и 1,5 мл пиридина в 300 мл четыреххлористого углерода по каплям добавляют при 80 °С 20 г хлористого тионила и выдерживают реакционную смесь при этой температуре в течение 10—12 ч. Выход хлорангидрида терефталевой кислоты составляет 85%.

По аналогичным методикам из изофталевой кислоты можно получить ее дихлорангидрид **. Последний очищают перегонкой в вакууме при 110 °С/8 мм рт. ст. или перекристаллизацией из сухого гексана, беря на 100 г хлорангидрида 50 мл гексана. Для кристаллизации раствор хлорангидрида охлаждают до 21—24 °С, охлаждения льдом лучше избегать. Температура плавления хлорангидрида изофталевой кислоты 42—43 °С.

3. СИНТЕЗ ХЛОРАНГИДРИДА ФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ ИЗ ФТАЛЕВОГО АНГИДРИДА И ПЯТИХЛОРИСТОГО ФОСФОРА [223]

В колбу Кляйзена объемом 500 мл загружают 148 г фталевого ангидрида и 220 г (1,06 моля) пятихлористого фосфора. Колба соединена с обратным холодильником, верхний конец которого закрыт хлоркальциевой трубкой: боковой отвод колбы заглушен. Колбу слегка наклоняют с тем, чтобы вся хлорокись фосфора, которая образуется при реакции и накапливается в боковом отводе, стекала обратно в реакционную зону. После нагревания реакционной массы в течение 12 ч при 150 °С вместо обратного холодильника и заглушки ставят прямой холодильник и приемник дистиллята. Постепенно поднимая температуру до 250 °С, отгоняют большую часть хлорокиси фосфора. Жидкий остаток подвергают вакуум-разгонке, собирая вначале остатки хлорокиси фосфора. Хлорангидрид фталевой кислоты перегоняется при 131—133 °С/9—10 мм рт. ст. и содержит небольшое количество фталевого ангидрида. Он затвердевает при охлаждении на бане со смесью льда и соли, т. пл. *** 11—12 °С. Выход хлорангидрида равен 187 г (92%).

---

* По другим данным [318], хлорангидрид терефталевой кислоты кипит при 136 °С/10 мм рт. ст., т. пл. 83 °С. Для очистки хлорангидридов изофталевой и терефталевой кислот следует рекомендовать последовательное проведение кристаллизации и перегонки либо перегонку после синтеза, перекристаллизацию и вновь перегонку.— *Прим. перев.*

** Синтез хлорангидрида изофталевой кислоты возможен и при кипячении изофталевой кислоты с хлористым тионилом без пиридина [318, 326].— *Прим. перев.*

*** Хлорангидрид *о*-фталевой кислоты может также существовать в циклической таутомерной форме, т. пл. 88—89 °С [327].— *Прим. перев.*

4. СИНТЕЗ ХЛОРАНГИДРИДА 4,4'-ДИФЕНИЛДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ * [224]

В колбу с обратным холодильником загружают 12,5 г порошкообразной 4,4'-дифенилдикарбоновой кислоты и 50 г дифенила, нагревают полученную смесь до 150 °С и медленно прибавляют в ней 21 г пятихлористого фосфора. После окончания реакции отгоняют образующуюся хлорокись фосфора и большую часть дифенила, а остаток выливают в горячий бензол. Хлорангидрид 4,4'-дифенилдикарбоновой кислоты, кристаллизующийся в виде длинных белых игл, плохо растворяется в холодном бензоле **. Т. пл. хлорангидрида 184 °С, выход 80%.

5. СИНТЕЗ ХЛОРАНГИДРИДА 4,4'-ДИФЕНИЛСУЛЬФОНДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ *** [225]

К перемешиваемой суспензии 424,2 г (1,38 моля) 4,4'-дифенилсульфондикарбоновой кислоты в 690 мл хлорокиси фосфора при нагревании небольшими порциями добавляют 738,4 г (3,55 моля) пятихлористого фосфора. После добавления последней порции пятихлористого фосфора раствор быстро становится прозрачным, после этого его еще кипятят в течение 6 ч. При охлаждении из раствора выпадает осадок хлорангидрида, который отфильтровывают и промывают много раз гексаном. Дополнительное количество хлорангидрида получают упариванием фильтрата. Основной продукт и остаток из фильтрата кипятят в течение 30 мин в 2,5 л гексана. Хлорангидрид отфильтровывают и сушат в вакуум-шкафу при 60 °С. Получают 377,1 г (79%) хлорангидрида 4,4'-дифенилсульфондикарбоновой кислоты, который перекристаллизовывают из чистого сухого трихлорэтилена, после чего перегоняют на колонке Видмера длиной 400 мм с отбором следующих фракций: а) 78,3 г с т. кип. до 290 °С/0,9 мм. рт. ст.; б) 47,8 г с т. кип. до 300 °С/1,0 мм рт. ст.; в) 41,8 г с т. кип. до 300 °С/1,0 мм рт. ст. и г) 81,6 г с т. кип. 282—284 °С/0,275 мм рт. ст. Перед отбором четвертой фракции колонку Видмера заменяют на колонку Вигре длиной 100 мм. Из этих фракций хлорангидрида межфазной поликонденсацией с *транс*-2,5-диметилпиперазином были синтезированы полиамиды со следующими логарифмическими вязкостями: а) 0,24; б) 0,85, в) 1,15 и г) 3,13.

---

* Указанный способ синтеза не обеспечивает получение чистого хлорангидрида. Целесообразнее синтезировать хлорангидрид 4,4'-дифенилдикарбоновой кислоты из кислоты и хлористого тионила в присутствии хлоридов металлов III—V группы [328] или пиридина [318, 326] в качестве катализаторов. По последним данным [318], хлорангидрид получают при кипячении в течение 6—8 ч 40 г измельченной 4,4'-дифенилдикарбоновой кислоты с 150 мл хлористого тионила и 2—3 каплями пиридина. После отгонки хлористого тионила (возможна кристаллизация из хлористого тионила, поскольку при охлаждении реакционной массы хлорангидрид выпадает из хлористого тионила и его отфильтровывают) хлорангидрид кристаллизуют из 150 мл дихлорэтана или 300 мл хлороформа, т. пл. 186—187 °С. После возгонки при 140—160 °С в печи ($4 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст.) т. пл. 187—188 °С; выход 65—70%.— *Прим. перев.*

** При кристаллизации из бензола необходимо применять большие объемы растворителя.— *Прим. перев.*

*** Хлорангидрид получен также взаимодействием 4,4'-дифенилсульфондикарбоновой кислоты с хлористым тионилом [318]. Смесь 50 г 4,4'-дифенилсульфондикарбоновой кислоты, 400 мл хлористого тионила и 2 капель пиридина кипятят с обратным водяным холодильником в течение 6—8 ч. После удаления хлористого тионила полученный хлорангидрид кристаллизуют из бензола, т. пл. 159 °С (выход 80%). После возгонки при 160—180° С в печи ($4 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст.) т. пл. 161,5—162 °С; выход 67—70%.— *Прим. перев.*

6. СИНТЕЗ *м*-БЕНЗОЛДИСУЛЬФОХЛОРИДА ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ *м*-БЕНЗОЛДИСУЛЬФОКИСЛОТЫ С ПЯТИХЛОРИСТЫМ ФОСФОРОМ [226, 227]

В трехгорлую колбу емкостью 3 л, снабженную термометром и мешалкой, загружают 1360 г (6,55 моля) измельченного пятихлористого фосфора и 727 г хлорокиси фосфора. При перемешивании к этой смеси в течение 30 мин добавляют 770 г (2,94 моля) *м*-бензолдисульфоксилоты (90%-ной чистоты). Реакцию ведут при температуре не выше 70 °С в течение 3 ч, после чего отгоняют ~700 мл хлорокиси фосфора сначала при атмосферном давлении, а затем в вакууме. Остаток, представляющий собой жидкость темного цвета, выливают в 5-литровый стакан, на две трети заполненный кусочками льда. Холодную смесь перемешивают в течение 20 мин и фильтруют. Продукт растворяют в 1 л бензола и промывают его трижды 5%-ным раствором бикарбоната натрия порциями по 250 мл и один раз 250 мл воды. Высушивают бензольный раствор над сульфатом кальция, обрабатывают его активированным углем. Для удаления следов угля и более полного высушивания фильтрат пропускают под вакуумом через колонку диаметром 31 мм и высотой 375 мм, заполненную активированной окисью алюминия. Колонку промывают 200 мл бензола. К раствору добавляют 2500 мл *н*-гексана, не содержащего олефинов. Отделяющееся при этом маслоподобное вещество охлаждают до 20 °С, вызывая кристаллизацию потиранием стеклянной палочкой о стенки сосуда. Кристаллический продукт отфильтровывают на большой воронке Бюхнера и после промывки его двумя порциями по 500 мл *н*-гексана, не содержащего олефинов, получают белый *м*-бензолдисульфохлорид, не имеющий желтоватого оттенка. Продукт сушат в вакуум-эксикаторе над хлористым кальцием в течение 3 ч. Выход *м*-бензолдисульфохлорида с т. пл. 62—62,5 °С составляет 553 г (68%). После упаривания фильтрата до 350 мл к нему добавляют 500 мл *н*-гексана. Отделяющееся масло обрабатывают в тех же условиях, что и основную порцию, получая дополнительно 90 г кристаллического вещества с т. пл. 61,0—61,5 °С. Суммарный выход равен 80%.

7. СИНТЕЗ *м*-БЕНЗОЛДИСУЛЬФОХЛОРИДА ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ БЕНЗОЛА С ХЛОРСУЛЬФОНОВОЙ КИСЛОТОЙ [226]

К смеси 2 молей серного ангидрида в виде 65%-ного олеума и 8 молей хлорсульфоновой кислоты добавляют при охлаждении 1 моль бензола и доводят ее до кипения. В ходе реакции выделения хлористого водорода не наблюдается. После охлаждения темно-коричневую жидкость выливают в лед, выпадающую смесь дихлорангидридов *м*-бензолдисульфоксилоты и *м,м'*-дифенилсульфондисульфокислоты отфильтровывают. *м*-Бензолдисульфохлорид выделяют из смеси растворением в четыреххлористом углероде, в котором *м,м'*-дифенилсульфондисульфохлорид практически не растворяется. Суммарный выход хлорангидридов составляет 70%. Очищают *м*-бензолдисульфохлорид перекристаллизацией из диэтилового эфира или перегонкой, получая продукт с т. пл. 62—63 °С.

8. СИНТЕЗ 4,4'-ДИФЕНИЛДИСУЛЬФОХЛОРИДА ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ КАЛЬЦИЕВОЙ СОЛИ 4,4'-ДИФЕНИЛДИСУЛЬФОКИСЛОТЫ С ПЯТИХЛОРИСТЫМ ФОСФОРОМ [228]

Кальциевую соль 4,4'-дифенилдисульфокислоты (см. разд. VII) высушивают в течение 10 ч при 150 °С. В круглодонной колбе нагревают смесь 78 г (0,2 моля) мелко измельченной соли и 84 г (теоретическое количество 83 г) пятихлористого фосфора в среде хлорокиси фосфора в течение 8 ч

при 70 °С. Охлажденную реакционную смесь выливают в смесь льда с водой. Выпавший хлорангидрид отфильтровывают, промывают водой до нейтральной реакции и сушат над хлористым кальцием и хлорокисью фосфора. 4,4'-Дифенилдисульфохлорид очищают перекристаллизацией из раствора в уксусной кислоте с активированным углем. Т. пл. 203 °С.

VII. ДРУГИЕ ДИКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

А. Дифенилдикарбоновые кислоты

Дифенилдикарбоновые кислоты представляют интерес для использования в синтезе полимеров и пластификаторов. Из различных дифенилдикарбоновых кислот наиболее доступна дифеновая кислота (2,2'-изомер). Все изомерные кислоты получают окислением соответствующих алкильных производных дифенила; дифеновую кислоту можно также синтезировать окислением полициклического ароматического углеводорода — фенантрена. Фенантрен вместе с антраценом, от которого его иногда бывает трудно отделить, являются основными компонентами каменноугольной смолы. Из фенантрена в принципе можно получать и более интересный мономер — 4,4'-дифенилдикарбоновую кислоту, которая образуется при термической перегруппировке дикалиевой соли дифеновой кислоты [62].

1. СИНТЕЗ ДИФЕНОВОЙ КИСЛОТЫ

Фенантрен окисляется до дифеновой кислоты под действием хромового ангидрида в уксусной кислоте, бихромата калия в серной кислоте и перекиси водорода в уксусной кислоте [229, 230]. В определенных условиях при окислении фенантрена образуется главным образом фенантрахинон. Основными продуктами каталитического парофазного окисления над окисью ванадия являются фталевый ангидрид или лактон 2-оксидифенил-2'-карбоновой кислоты. Найдены условия окисления надуксусной кислотой [231—233]. Таким способом дифеновая кислота получается с выходом 70—75% из фракций каменноугольной смолы, содержащих в качестве примесей 30% антрацена и карбазола [229, 234].

В теоретическом отношении представляет интерес озонирование фенантрена, так как озон атакует связь с наиболее низкой энергией локализации [235]. При окислении очищенного озонида перманганатом калия образуется дифеновая кислота. Этим, по-видимому, объясняется наблюдающийся в последнее время интерес к озонированию как способу получения дифеновой кислоты. Описан процесс получения дифеновой кислоты прямым озонированием с использованием 2—3 молей озона [236, 237]; разработаны способы синтеза дифеновой кислоты окислением озонида или продуктов его разложения гипохлоритом натрия [238], перманганатом калия [239] или азотной кислотой [240]. С выходом до 56% дифеновая кислота образуется в результате одностадийного озонирования в присутствии солей кобальта, катализирующих этот процесс [241].

Из дифеновой кислоты получены различные эфиры и амиды, которые представляют интерес для использования в качестве пластификаторов [242], высококипящих растворителей, инсектицидов и гербицидов [243]. По свойствам алкидные полимеры на основе дифенового ангидрида * близки аналогичным полимерам на основе фталевого ангидрида. Пленки алкидных полимеров на основе дифенового ангидрида и пентаэритрита отличаются

* Дифеновый ангидрид получают, нагревая дифеновую кислоту в течение 0,5 ч при температуре на 10 °С ниже температуры плавления или нагревая ее в смеси уксусной кислоты с уксусным ангидридом; т. пл. 222—224 °С [329].— *Прим. перев.*

хорошей гибкостью, твердостью и устойчивостью к действию кислот [244]. Из-за склонности дифеновой кислоты к образованию циклических олигомеров менее успешными оказались попытки синтеза высокомолекулярных полимеров на основе такой кислоты и этилендиамина или этиленгликоля [245].

Дифеновую кислоту можно получать окислением фенантрена перекисью водорода в уксусной кислоте [229]. В трехгорлой колбе емкостью 5 л, снабженной мешалкой, термометром и обратным холодильником, растворяют 1 моль фенантрена в 2 л ледяной уксусной кислоты и нагревают раствор до 85 °С на водяной бане. В течение 40 мин к раствору добавляют 5,5 моля перекиси водорода в виде 30%-ного водного раствора, при этом температура понижается до 80 °С и часть фенантрена выпадает в осадок. По окончании добавления перекиси реакционную смесь нагревают в течение 3—4 ч на водяной бане.

Объем реакционного раствора уменьшают примерно наполовину упариванием в вакууме. При охлаждении из упаренного раствора выпадает в значительном количестве дифеновая кислота, которую отфильтровывают, а фильтрат упаривают досуха в вакууме. Полученный остаток экстрагируют 750 мл 10%-ного водного карбоната натрия при нагревании на водяной бане. Экстракт кипятят с небольшим количеством животного угля, фильтруют, а затем подкисляют разбавленной соляной кислотой до рН 4,5. Выпадающий при этом смолообразный продукт отфильтровывают, а раствор перемешивают с небольшим количеством активированного угля. Осветленный фильтрат охлаждают до 0 °С и подкисляют разбавленной соляной кислотой. Выпавшую кислоту отфильтровывают, промывают водой и сушат при 110 °С. Получают 160—170 г дифеновой кислоты (выход 65—70%) с т. пл. 228 °С. Кислоту очищают перекристаллизацией из уксусной кислоты, после чего температура плавления повышается до 233,5—234 °С.

Таким способом можно получать дифеновую кислоту и из неочищенного фенантрена, но в этом случае рекомендуется как можно больше дифеновой кислоты выделять фракционной кристаллизацией, что достигается последовательным упариванием уксуснокислого раствора. Получающиеся коричневые кристаллы дифеновой кислоты загрязнены примесью антрахинона. Продукт можно очистить путем растворения в водном растворе карбоната натрия, удаления смолообразного продукта частичной нейтрализацией и последующего осаждения кислоты добавлением соляной кислоты.

2. СИНТЕЗ 4,4'-ДИФЕНИЛДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ *

4,4'-Дифенилдикарбоновая кислота применяется в синтезе различных волокнообразующих полиэфиров и полиамидов. Ее получают димеризацией бензоата натрия, из продуктов диазотирования бензидина и хлорметилированием или ацилированием дифенила. Меньшее распространение получила 3,3'-дифенилдикарбоновая кислота, которую синтезировали окислением 3,3'-дитолила перманганатом калия [246].

С выходом 37% 4,4'-дифенилдикарбоновая кислота образуется при перетирании смеси бензоата натрия и натрия в шаровой мельнице в течение 14 ч при температуре не выше 242 °С с последующим растворением образующегося продукта в воде, фильтрацией и подкислением фильтрата [247]. Выход достигает 87% при получении 4,4'-дифенилдикарбоновой кислоты окислением гипохлоритом 4,4'-диацетилдифенила, в свою очередь образующегося при ацетилировании дифенила уксусным ангидридом с 50%-

* 3,3'-Дифенилдикарбоновая и 4,4'-дифенилдикарбоновая кислоты получены при окислении 3,3'-дитолила и 4,4'-дитолила соответственно бихроматом калия в водном растворе серной кислоты при 275 °С (в автоклаве) в течение нескольких часов [330].— *Прим. перев.*

ным выходом [248]. Хлорметилирование дифенила параформом и хлористым водородом в присутствии хлорного олова дает 4,4'-*бис*-(хлорметил)дифенил с выходом 59% [249]. В результате окисления хлорметильных групп бихроматом натрия получается с выходом 88% дикарбоновая кислота, при использовании перманганата калия результаты бывают значительно хуже.

Из 2 молей дифенила, 5 молей диметилкарбамоилхлорида и 5 молей хлористого алюминия можно получить с выходом 59% N,N,N',N'-тетраметил-4,4'-дифенилдикарбоксамид (т. пл. 187—205 °С) [250]. Путем гидролиза такого амида с последующим подкислением реакционной смеси получается 4,4'-дифенилдикарбоновая кислота.

Из бензидина 4,4'-дифенилдикарбоновую кислоту получают по следующей методике [224]. К раствору 37 г бензидина в 100 мл концентрированной соляной кислоты добавляют 400 г льда, после чего медленно вводят нитрит натрия (около 90 мл 30%-ного раствора); заканчивают добавление при обнаружении в реакционной смеси свободной азотистой кислоты. Раствор соли диазония нейтрализуют насыщенным раствором карбоната натрия в воде и медленно вводят при температуре 90 °С в перемешиваемый раствор цианистой меди (раствор 171,6 г цианистого калия и 159,8 г сульфата меди в 1060 мл воды). Охлажденную реакционную массу оставляют на ночь, после чего выпавший продукт отфильтровывают, сушат и экстрагируют спиртом в аппарате Сокслета. Растворимая в спирте фракция есть не что иное, как динитрилодифенил, количество его составляет 2,7 г, т. пл. 230—233 °С. Фракция, нерастворимая в спирте, представляет собой, по-видимому, медный комплекс, количество ее 32,7 г. Этот медный комплекс разлагают нагреванием в течение 30 мин с избытком концентрированной соляной кислоты на водяной бане. Кислоту разбавляют и выпавший продукт отфильтровывают, отмывают его от кислоты и экстрагируют ацетоном. Из ацетонового экстракта кристаллизуется продукт с т. пл. 230—233 °С, идентичный выделенному ранее дифенилодинитрилу. Суммарный выход его равен 45%. 10 г динитрила кипятят в течение 45 мин вместе с 90 мл 70%-ной серной кислоты. По окончании реакции и охлаждении реакционную массу выливают в воду, выпавшую 4,4'-дифенилдикарбоновую кислоту отфильтровывают, промывают и сушат. Выход кислоты 95%.

Б. 4,4'-Дифенилсульфондикарбоновая кислота

В патентной литературе описаны различные полиэфиры на основе 4,4'-дифенилсульфондикарбоновой кислоты. Межфазной поликонденсацией синтезированы полиамиды, представляющие интерес для производства волокон. Поликонденсация в растворе дает худшие результаты [225].

4,4'-Дифенилсульфондикарбоновую кислоту [*бис*-(4-карбоксифенил)-сульфон] получают окислением ди-*п*-толилсульфона. Перспективным способом синтеза ее является окисление воздухом в среде уксусной кислоты в присутствии активатора [251, 252]. Аналогичный процесс аутоокисления *п*-ксилола, активированный альдегидами и кетонами, уже был рассмотрен выше. Хорошие результаты получаются при окислении хромовым ангидридом в уксусной кислоте и бихроматом калия * [253, 254]. Окисление протекает хуже при использовании в качестве окислителя перманганата калия [253, 255]. Дитолилсульфон, который имеет запах лука, получают конденсацией дифенилсульфида с хлористым ацетилом по реакции Фриделя — Крафтса, используя в качестве исходного вещества *п*-метилбензолсульфохлорид [254].

---

* Описано также окисление 4,4'-дитолилсульфона бихроматом калия в водном растворе серной кислоты [318].— *Прим. перев.*

Описано [225] также получение 4,4′-дифенилсульфондикарбоновой кислоты конденсацией дифенилсульфида с хлористым ацетилом с последующим окислением полученного продукта бихроматом натрия.

1. СИНТЕЗ ОКИСЛЕНИЕМ ДИ-*п*-ТОЛИЛСУЛЬФОНА ХРОМОВОЙ КИСЛОТОЙ [253]

Нагретый до 40—50 °С раствор 50 г ди-*п*-толилсульфона в 400 мл ледяной уксусной кислоты добавляют в течение 30 мин к предварительно нагретому до 70 °С раствору 150 г хромового ангидрида в 250 мл воды, 400 мл ледяной уксусной кислоты и 250 мл концентрированной серной кислоты. В ходе добавления температуру поддерживают на уровне 100—106 °С, после окончания добавления реакционную смесь выдерживают еще 15 мин при 100 °С. По окончании реакции смесь разбавляют 1600 мл воды и восстанавливают избыток хромового ангидрида обработкой реакционной массы двуокисью серы в течение 10 мин. Осадок 4,4′-дифенилсульфондикарбоновой кислоты отфильтровывают и промывают горячей водой. Выход такой дикарбоновой кислоты составляет 57 г (92%).

Температура плавления диметилового эфира, полученного взаимодействием кислоты с пятихлористым фосфором и метанолом, равна 193 °С.

2. СИНТЕЗ АУТООКИСЛЕНИЕМ ДИ-*п*-ТОЛИЛСУЛЬФОНА [252]

Смесь 100 мл уксусной кислоты и 7 г ацетата кобальта нагревают до 90—95 °С. Через раствор пропускают кислород и в течение 1 ч вводят с помощью насоса 25 г ацетальдегида. При этом цвет раствора меняется от розового до темно-зеленого (цвет иона трехвалентного кобальта), показывая, что катализатор стал активным. К такому раствору по каплям в течение 12—14 ч добавляют раствор 30 г ди-*п*-толилсульфона в уксусной кислоте. При этом через реакционную смесь непрерывно пропускают кислород и вводят 70—80 г ацетальдегида. Подачу альдегида заканчивают, а реакционную смесь отфильтровывают. Осадок 4,4′-дифенилсульфондикарбоновой кислоты промывают на фильтре водой, разбавленной соляной кислотой, и снова водой. Получают 36 г этой дикарбоновой кислоты, что составляет 96% теоретического выхода. По данным анализа эквивалентный вес равен 154 (вычислен 153). Для очистки кислоту растворяют в водном растворе щелочи и осаждают разбавленной соляной или серной кислотой.

Диалкиловые эфиры 4,4′-дифенилсульфондикарбоновой кислоты получают кипячением кислоты с большим избытком спирта. Реакцию проводят в стандартных условиях в присутствии обычных катализаторов этерификации.

В. Нафталиндикарбоновые кислоты

Нафталиндикарбоновые кислоты применяют для получения полимеров и пластификаторов. Особенно хорошими свойствами отличаются конденсационные полимеры на основе 2,6-нафталиндикарбоновой кислоты [256]. Однако в настоящее время промышленность выпускает одну лишь 1,8-нафталиндикарбоновую кислоту. Мировое производство ее оценивается примерно в 900 т, причем практически целиком она расходуется в производстве красителей [257].

Нафталевый ангидрид (ангидрид 1,8-нафталиндикарбоновой кислоты) получают с весовым выходом 100% парофазным окислением аценафтена. В результате каталитического процесса образуются также фталевый и малеиновый ангидриды, которые, однако, не выделяются вместе с основным продуктом. Нафталевый ангидрид, который получают в промышленности,

загрязнен только примесью гемимеллитовой кислоты, которую легко удалить [257]. Аценафтен окисляют также в жидкой фазе в среде низших алифатических карбоновых кислот в присутствии соли кобальта как катализатора и альдегида как активатора. По весу количество получаемого нафталевого ангидрида до очистки примерно равно количеству окисляемого аценафтена и в три раза превышает расход масляного альдегида [258].

Термической перегруппировкой дикалиевой соли нафталевой кислоты можно синтезировать 2,6-нафталиндикарбоновую кислоту [259] (см. приведенную ниже методику). Эту кислоту получают также гидролизом соответствующего нитрила, образующегося при сплавлении дикалиевой соли 2,6-нафталиндисульфокислоты с цианистым калием. К другим способам ее синтеза относятся термическое диспропорционирование калиевой соли 1- или 2-нафтойной кислоты и окисление 2-метил-6-ацетилнафталина разбавленной азотной кислотой при 200 °С.

Исходными веществами для синтеза нафталиндикарбоновых кислот являются изомерные диметилнафталины, содержащиеся в различных количествах в легких дизельных топливах. 2,6-Диметилнафталин можно выделить в чистом виде; окислением его на пилотной установке двуокисью азота и двуокисью селена получали 2,6-нафталиндикарбоновую кислоту [90]. Для окисления диалкилнафталинов подходят методы, разработанные для окисления диалкилбензолов. К ним относятся окисление воздухом в уксусной кислоте в присутствии солей кобальта и бромидов [260, 261], окисление двуокисью азота в среде трихлорбензола [90], окисление двуокисью серы или элементарной серой в присутствии аммиака и воды [68] и окисление бихроматом щелочных металлов в водной среде [92]. Имеется подробное описание окисления 2,3-диметилнафталина бихроматом натрия [262].

1. СИНТЕЗ 2,6-НАФТАЛИНДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ ИЗ НАФТАЛЕВОГО АНГИДРИДА [259]

К нагретому до 60—70 °С раствору 66,5 г (1,01 моля) 85%-ного едкого кали в 300 мл воды при перемешивании добавляют 100 г (0,505 моля) нафталевого ангидрида. Добавлением 6 н. соляной кислоты и 3 н. гидроокиси калия доводят pH раствора до 7, после чего обрабатывают дважды 10 г активированного угля. Отфильтрованный раствор упаривают в стакане емкостью 1,5 л на паровой бане до примерно 180 мл, охлаждают до комнатной температуры, при сильном перемешивании добавляют к нему 800 мл метанола и охлаждают полученную смесь до 0—5 °С. Выпавшую при этом дикалиевую соль 1,8-нафталиндикарбоновой кислоты отфильтровывают, промывают 150 мл метанола и высушивают в вакуум-шкафу при 150 °С/150 мм рт. ст. Сухая соль весит 130—135 г (выход 88—92%).

В шаровой мельнице в течение 4 ч растирают смесь 100 г дикалиевой соли нафталиндикарбоновой кислоты с 4 г безводного хлористого кадмия. Эту смесь загружают в вращающийся или качающийся автоклав на 0,5 л, сконструированный таким образом, чтобы было исключено забивание продуктом линии к манометру. Автоклав вакуумируют, так как в присутствии кислорода реакция идет с более низким выходом. После этого в автоклаве двуокисью углерода создают давление 30 атм. Нагревают его при перемешивании до 400—430 °С в течение 1—2 ч, при этом давление возрастает до 90 атм. После дополнительного выдерживания реакционной смеси в течение 1,5 ч при 400—430 °С автоклав охлаждают и выпускают двуокись углерода. Твердый продукт выгружают, измельчают и растворяют в 1 л теплой воды. Полученный раствор тщательно перемешивают с 10 г активированного угля и фильтруют от угля и кадмия. Фильтрат нагревают до 80—90 °С и осторожно подкисляют при перемешивании концентрированной соляной

кислотой до pH 1. Выпадающую при подкислении 2,6-нафталиндикарбоновую кислоту отфильтровывают и промывают 300 мл воды, 300 мл 50%-ного этанола и, наконец, 300 мл 90%-ного этанола. После сушки фильтрата при 100—150 °С/150 мм рт. ст. получают 42—45 г (выход 57—61%) кислоты с температурой разложения 310—313 °С.

2. СИНТЕЗ 2,3-НАФТАЛИНДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ ОКИСЛЕНИЕМ 2,3-ДИМЕТИЛНАФТАЛИНА БИХРОМАТОМ НАТРИЯ [262]

В перемешиваемый автоклав загружают 200 г (1,28 моля) 2,3-диметилнафталина, 940 г (3,14 моля, 23%-ный избыток) дигидрата бихромата натрия и 1,8 л воды. При перемешивании нагревают автоклав до 250 °С. После 18-часовой выдержки при этой температуре автоклав охлаждают при перемешивании и снижают давление. Автоклав вскрывают и содержимое его в еще теплом виде переносят в полиэтиленовое ведро на 1 л или другую емкость. Ополаскивают автоклав несколько раз порциями по 500 мл горячей воды. Окись хрома отфильтровывают на большой воронке Бюхнера и промывают ее теплой водой, пока фильтрат не станет бесцветным. После объединения всех фильтратов получают 7—8 л раствора, который подкисляют 1,3 л 6 н. соляной кислоты. Подкисленную смесь оставляют на ночь при комнатной температуре. Выпавшую 2,3-нафталиндикарбоновую кислоту отфильтровывают и промывают на фильтре водой до тех пор, пока фильтрат не станет прозрачным. После сушки до постоянного веса при 50 °С/20 мм рт. ст. получают 240—256 г 2,3-нафталиндикарбоновой кислоты белого цвета с т. пл. 239—241 °С.

Г. 2,6-Пиридиндикарбоновая кислота

Хотя из всех изомерных пиридиндикарбоновых кислот 2,6-пиридиндикарбоновая кислота относится к числу наиболее трудно доступных, она широко использовалась в синтезе полиэфиров и полиамидов. Описано получение полиамидов на основе этой кислоты и гексаметилендиамина [263], этиленгликоля [264] и многих других алифатических и ароматических диолов и диаминов. Показано [264], что полимеры 2,6-пиридиндикарбоновой кислоты уступают по термостойкости полимерам изофталевой кислоты. Большой интерес вызывает 2,6-пиридиндикарбоновая кислота в биохимии; это обусловлено тем, что ее в виде кальциевой соли выделяют из спор бактерий. Для исследования спор важно то, что дикарбоновая кислота участвует в создании структуры спор. 2,6-Пиридиндикарбоновую кислоту, часто называемую дипиколиновой кислотой, можно получить ферментативным гидролизом или окислением 2,6-диметилпиридина.

Разработанный в Японии ферментативный процесс производства 2,6-пиридиндикарбоновой кислоты культивирует Penicillium в среде глюкозы [265]. Для получения дипиколиновой кислоты можно использовать и ряд других бактерий; в качестве же культурной среды применялись такие разнотипные вещества, как углеводороды, полимер 3-оксимасляной кислоты и 2,6-диоксогександикарбоновая кислота. При этом, если в среде глюкозы выход 2,6-пиридиндикарбоновой кислоты достигал 13,4 мг/мл, то в среде, содержащей углеводороды в качестве единственного поставщика углерода, выход кислоты колеблется от 0,7 мг/мл для *н*-декана до 8,1 мг/мл для *н*-додекана. Как было показано в других работах, для достижения оптимального выхода не нужно доводить рост до оптимального уровня [267].

Окислению 2,6-лутидина, 2,6-диметилпиридина, равно как и других алкилпиридинов, благоприятствует устойчивость пиридинового кольца. Относительно чистый 2,6-лутидин можно выделить из каменноугольной

смолы, однако при получении 2,6-пиридиндикарбоновой кислоты такой источник сырья вряд ли окажется эффективным. Подробно исследованы [268] условия окисления 2,6-лутидина перманганатом калия. 2,6-Пиридиндикарбоновая кислота образуется также при кипячении смеси (1 : 3 по весу) 2,6-лутидина и двуокиси селена в разбавленном растворе ксилола [269]. Количество побочно образующегося альдегида очень невелико. Перспективным способом синтеза эфиров и хлорангидрида такой дикарбоновой кислоты является хлорирование 2,6-лутидина хлористым тионилом с последующим гидролизом образующегося гексахлорметилпиридина [270].

В результате газофазного окисления 2,6-лутидина при 380—400 °С над силикагелем, пропитанным окисями ванадия и молибдена (15—20%), получается 2,6-пиридиндикарбоксальдегид [271]. Даже при стоянии при комнатной температуре на воздухе диальдегид легко окисляется до дикарбоновой кислоты [272]. Чистая дикарбоновая кислота может быть получена с хорошим выходом окисления перекисью водорода. Так, в одном из примеров 40 г диальдегида медленно добавляли к 100 г 30%-ной перекиси водорода, нагретой до 60 °С. После нагревания реакционной смеси в течение 1 ч при 70 °С и охлаждения выпадали кристаллы 2,6-пиридиндикарбоновой кислоты [271].

1. СИНТЕЗ ФЕРМЕНТАТИВНЫМ ГИДРОЛИЗОМ [265]

Penicillium citreoviride № 406 культивируют в 1 л среды, состоящей из 10% глюкозы, 2% нитрата натрия и 0,5% монофосфата калия. Культуру выращивают в течение 10 суток при 30 °С, после чего отфильтровывают. Фильтрат в количестве 660 мл упаривают в вакууме до объема 400 мл, добавляют к нему 100 мл концентрированной соляной кислоты, нагревают полученную массу и медленно охлаждают до комнатной температуры. После выдерживания в течение ночи при 2—5 °С и фильтрации получают 14,1 г пиридиндикарбоновой кислоты.

2. СИНТЕЗ ОКИСЛЕНИЕМ 2,6-ЛУТИДИНА ПЕРМАНГАНАТОМ КАЛИЯ [268]

Окисление проводят в четырехгорлой колбе объемом 5 л, снабженной маленьким холодильником с отверстием (достаточно широким для введения перманганата), термометром, мешалкой с ртутным затвором и мощным обратным холодильником. К 107 г (1,0 моль) 2,6-лутидина в 2500 мл воды в течение 17 ч добавляют 838 г (5,3 моля) перманганата калия, причем первые пять порций вводят при температуре в колбе 70 °С, а остальные пять порций — при 85—90 °С. Каждую последующую порцию перманганата вводят лишь после того, как израсходована предыдущая порция, смывая перманганат, прилипший к стенкам холодильника, водой (всего 400 мл). После обесцвечивания последней порции горячую реакционную смесь фильтруют в вакууме. Двуокись марганца промывают на фильтре 1500 мл горячей воды (четырьмя порциями), причем при промывании очередной порцией сначала дают воде проникнуть сквозь толщу осадка, потом начинают отсасывание под вакуумом и тщательно отжимают осадок на фильтре.

Фильтрат вместе с промывными водами упаривают до 2 л и подкисляют до pH 1,5 500 мл концентрированной соляной кислоты. Для растворения выпавшего осадка смесь нагревают, медленно охлаждают до комнатной температуры, после чего выдерживают в течение ночи при 5 °С и фильтруют. 2,6-Пиридиндикарбоновую кислоту промывают на фильтре 50 мл холодной воды и сушат на воздухе. Фильтрат упаривают до 1200 мл, также выдерживают ночь при 5 °С и фильтруют выпавший осадок. Вес основной части равен 130 г (выход 78%). Очищают 2,6-пиридиндикарбоновую кислоту перекристаллизацией из 5 н. соляной кислоты.

3. СИНТЕЗ ГИДРОЛИЗОМ 2,6-*БИС*-(ТРИХЛОРМЕТИЛ)ПИРИДИНА [270]

В автоклаве в течение 20 ч нагревают при 180 °С раствор 100 г 2,6-лутидина в 1000 мл хлористого тионила. После отгонки избытка хлористого тионила получают красновато-желтый остаток, который переносят в диэтиловый эфир. Непрореагировавший солянокислый лутидин удаляют фильтрацией, а эфирный экстракт встряхивают с раствором бикарбоната натрия. После упаривания эфира ватоподобный кристаллический остаток перегоняют в вакууме. При 165—170 °С/12 мм рт. ст. собирают светло-желтую маслообразную жидкость, которая быстро кристаллизуется. Получают 120 г 2,6-*бис*-(трихлорметил)пиридина, который очищают перекристаллизацией из метанола и возгонкой. Т. пл. его 86—87 °С.

Гидролиз 2,6-*бис*-(трихлорметил)пиридина проводят нагреванием его с 800 мл 80%-ной серной кислоты до прекращения выделения хлористого водорода. При разбавлении выпадают бесцветные кристаллы 2,6-пиридиндикарбоновой кислоты, осадок отфильтровывают, перекристаллизовывают кислоту из разбавленной соляной кислоты и промывают холодной водой. Кислота плавится при 236—237 °С и, по данным элементного анализа, не содержит хлорсодержащих продуктов.

Метиловый эфир 2,6-пиридиндикарбоновой кислоты получают нагреванием 100 г гексахлорлутидина, 150 мл концентрированной серной кислоты и 10 мл метанола в течение 2 ч при 220 °С. Из темной реакционной массы выделяют 50 г диэфира с т. пл. 120—122 °С.

VIII. СУЛЬФОКИСЛОТЫ

А. *м*-Бензолдисульфокислота

Промышленный интерес к *м*-бензолдисульфокислоте связан с тем, что из нее сплавлением с едким натром получают резорцин. Синтезированы различные эфиры и амиды этой дисульфокислоты [226]. Хлорангидрид *м-бензолдисульфокислоты, который можно получать непосредственно из бензола, используется в синтезе полиамидов межфазной поликонденсацией* [273].

Наилучшим способом получения ароматических дисульфокислот является сульфирование [274] хлорсульфоновой кислотой, серной кислотой, олеумом и серным ангидридом, которые, как известно, используются и в синтезе моносульфокислот. Введение второй сульфокислотной группы протекает в более жестких условиях. При обработке бензола в течение 8 ч при 85 °С образуется практически один только *м*-изомер. При продолжительном же нагревании бензола и 87%-ной кислоты при 235 °С получается равновесная смесь кислот, содержащая *м*- и *п*-бензолдисульфокислоты, соответственно 66,3 и 33,7%.

Основные проблемы, с которыми сталкиваются в промышленном производстве *м*-бензолдисульфокислоты, исходного вещества для получения резорцина, связаны с поглощением серной кислоты и образованием в качестве побочного продукта сульфонов. Если на стадии моносульфирования применять серную кислоту, а для введения второй сульфокислотной группы в реакционную среду добавлять 65%-ный олеум, то в результате обработки известью выделяется отработанная серная кислота, причем количество отработанной кислоты на 1 т резорцина эквивалентно 6,5 т гипса. С точки зрения теории наиболее совершенным является процесс, в котором на обеих стадиях используется серный ангидрид, расход последнего составляет только 1,45 т; гипс в этом случае не образуется. Однако при использовании такого сильного реагента возрастает выход дифенилсульфона и сульфированных дифенилсульфонов. Так, при увеличении концентрации олеума, использующегося

для введения второй сульфокислотной группы, с 17 до 70% содержание сульфонов возрастает от 3 до 31%.

Есть данные, что моносульфирование бензола осуществляют с помощью олеума низкой концентрации, а для получения дисульфокислоты в реакционную смесь добавляют жидкий серный ангидрид. Этим достигается своеобразный компромисс между процессом с образованием больших количеств сульфонов и процессом, где велико количество отработанной серной кислоты. Аналогичным является способ, согласно которому полученную на первой стадии моносульфокислоту разгоняют и подвергают взаимодействию с 65%-ным олеумом, выход сульфона при этом составляет 8%. Для упрощения выделения продукта вторую стадию проводят в вакууме ($p \leqslant 60$ мм рт. ст.) при постепенном повышении температуры до 275 °C. Сначала отгоняют воду. При 210 °C в течение 3 ч отгоняется до 90% серной кислоты.

Наиболее эффективным способом снижения выхода сульфонов является проведение сульфирования в присутствии сульфата натрия. При использовании на первой стадии 100%-ной серной кислоты, а на второй — 65%-ного олеума выход сульфона при добавлении 0,5 мол.% сульфата натрия в расчете на бензол уменьшается от 24,3 до 1,7% [227]. При одновременном добавлении в реакционную смесь при 140—160 °C серного ангидрида, бензола и сульфата натрия образуется с выходом 90% продукт, содержащий 90% *м*-бензолдисульфокислоты.

Механизм сульфирования заключается в ступенчатом присоединении серного ангидрида и H^+ к субстрату с последующим отщеплением протона ядра. Полагают [227], что сульфированные сульфоны образуются не из *м*-бензолдисульфокислоты, а в результате сульфирования дифенилсульфона, получающегося из моносульфокислоты.

1. МЕТОДИКА ПОЛУЧЕНИЯ

Синтез *м*-бензолдисульфокислоты двухстадийным способом проводят по следующей методике [227, 275]. К 151 г 100%-ной серной кислоты при 50 °C в течение 2 ч добавляют 60 г бензола. В течение 3 ч поднимают температуру до 100 °C и выдерживают реакционную смесь при этой температуре еще 3 ч. Затем в течение 3 ч к этой смеси добавляют 234 г 64,5%-ного олеума, причем температуру постепенно повышают от 30 до 80 °C. Выдерживают смесь более 2 ч. Количество дифенилсульфон-3,3′-дисульфокислоты в реакционной смеси не превышает 1,71%.

Дисульфокислоту выделяют после предварительной нейтрализации реакционной смеси известью или карбонатом свинца. Сиропообразную реакционную смесь при перемешивании медленно выливают на лед. Раствор нейтрализуют добавлением к нему при перемешивании карбоната свинца, вводя очередную порцию его после прекращения бурного газовыделения. Пастообразную массу отфильтровывают и промывают осадок сульфата свинца водой. Фильтрат и промывные воды упаривают и выделяют *м*-бензолдисульфокислоту добавлением серной кислоты. Осадок сульфата отфильтровывают, а упариванием воды получают дисульфокислоту.

Кислоту очищают перекристаллизацией ее дикалиевой соли, получающейся нейтрализацией кислоты карбонатом калия. Свободная кислота представляет собой расплывающиеся на воздухе кристаллы, содержащие 2,5 моля гидратационной воды. После сушки при 135 °C получают полугидрат [276].

Б. Дифенилдисульфокислота

4,4′-Дифенилдисульфокислоту лучше всего получать прямым сульфированием расплавленного дифенила избытком сульфирующего агента [227, 229]. В присутствии серной кислоты реакция идет с количественным выхо-

дом. При сульфировании серной кислотой в количестве менее 5 М образуется смесь 4-моносульфо- и 4,4′-дисульфокислот. От дисульфокислоты моносульфокислота легко отделяется в виде плохо растворимой медной соли, при этом дисульфокислота остается в растворе и может быть очищена перекристаллизацией ее калиевой соли [278]. При нагревании из 4-дифенилсульфоната калия получают дифенил и 4,4′-дисульфонат [279]. Диспропорционирование ароматических моносульфокислот катализируется такими тяжелыми металлами, как ртуть, хром, ванадий или серебро [278]. Реакцию проводят в инертной атмосфере при 300 °С.

2,2′-Дифенилдисульфокислоту получить сложнее, чем 4,4′-изомер. Синтезировали ее по следующей схеме [280]: сульфирование нитробензола до *м*-нитробензолсульфокислоты, восстановление до азобензолдисульфокислоты и перегруппировка последней под действием хлористого олова и соляной кислоты до 4,4′-диамино-2,2′-дифенилдисульфокислоты. 2,2′-Дифенилдисульфокислота образуется удалением аминогрупп путем диазотирования с последующей обработкой порошком меди в этаноле. Эту же кислоту получают конденсацией *о*-аминобензолсульфокислоты [281]. Аминокислоту диазотируют, полученный продукт восстанавливают ионом тетраамминмеди в разбавленном аммиаке, при этом с выходом 20% выделяют 2,2′-дисульфокислоту. В такую реакцию не вступают *м*- и *п*-аминосульфокислоты.

1. СИНТЕЗ 4,4′-ДИФЕНИЛДИСУЛЬФОКИСЛОТЫ СУЛЬФИРОВАНИЕМ ДИФЕНИЛА [228]

В круглодонную колбу, снабженную мешалкой и обратным холодильником, загружают 154 г (1,0 моль) дифенила. Расплавляют дифенил и добавляют к нему при энергичном перемешивании 1500 г моногидрата серной кислоты. Сульфирование ведут при перемешивании в течение 1 ч при 140 °С. После охлаждения полученную массу выливают при перемешивании в большой стакан со льдом. С количественным выходом кальциевую соль дисульфокислоты получают, добавляя 20% хлористого кальция (в расчете на объем жидкости). Бесцветный кристаллический продукт образуется в результате двойной перекристаллизации кальциевой соли из воды. Для получения дисульфохлорида свободную кислоту не выделяют, а обрабатывают кальциевую соль по методике, приведенной в разд. VI,Б,8.

2. СИНТЕЗ 2,2′-ДИФЕНИЛДИСУЛЬФОКИСЛОТЫ [280]

К смеси 100 г 4,4′-диаминодифенил-2,2′-дисульфокислоты в 1,5 л ледяной воды добавляют разбавленную гидроокись натрия до образования раствора. Затем вводят 41 г нитрита натрия, а после его растворения медленно добавляют холодный раствор 120 мл концентрированной серной кислоты в 500 мл воды. При выдерживании прозрачного раствора в течение 3 суток при 0 °С из него выпадает желтый кристаллический продукт в виде длинных игл. Этот продукт отделяют, промывают 100 мл холодной воды и сушат в течение 15 мин на воздухе. Не очень сухой продукт весит 100 г. Его переносят в стакан объемом 800 мл, куда заливают также 200 мл 95%-ного этанола, после чего при перемешивании медленно добавляют порошок бронзы. При нагревании из реакционной смеси выделяется азот. По окончании реакции реакционную смесь прогревают в течение 15 мин на паровой бане и фильтруют через обогреваемый фильтр от непрореагировавшего порошка бронзы. Из фильтрата отгоняют большую часть спирта, после чего его выливают в 200 мл воды. Добавляют раствор 80 г гидроокиси бария в 600 мл воды и полученный раствор (800 мл) фильтруют в горячем виде, удаляя таким способом небольшой нерастворимый черный осадок. При охлаждении выпадает 50 г белой кристаллической бариевой соли 2,2′-дифенилдисульфо-

кислоты. Ее отфильтровывают, нагревают вместе с 12 г концентрированной серной кислоты и 200 мл воды и фильтруют от осадка сульфата бария. Фильтрат упаривают до сиропообразной массы, которая затвердевает после двухдневной выдержки над фосфорным ангидридом. 2,2'-Дифенилдисульфокислота очень хорошо растворима в воде и спирте, хорошо растворима в ацетоне, нерастворима в хлороформе, бензоле и петролейном эфире. Кристаллы ее легко расплываются на воздухе.

IX. АНАЛИТИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ

Ароматические дикарбоновые кислоты и их производные можно анализировать теми же методами, что и другие карбоновые кислоты, их ангидриды, эфиры или хлорангидриды. В обзоре этих методов приводятся также подробные методики анализа [282].

А. Ацидиметрия

Наиболее удобным и распространенным способом анализа кислот является титрование. Дикарбоновые кислоты, плохо растворимые в воде, либо титруют в неводных средах, либо растворяют в избытке каустической соды, избыток которой оттитровывают. Однако данных титрования недостаточно для оценки пригодности дикарбоновых кислот для получения полимеров, где особенно важно определение в мономере таких примесей, как альдегиды, хиноны, нитросоединения и трудно определяемые соединения, окрашивающие полимеры и изделия из них. Вместе с тем определить дикарбоновые кислоты в смеси с другими карбоновыми кислотами можно методом потенциометрического титрования, воспользовавшись при этом большими различиями их pK_a. Так, изомерные фталевые кислоты, содержащиеся в смеси с малеиновой или щавелевой кислотой или в трехкомпонентной смеси вместе с малеиновой и фумаровой кислотами, можно потенциометрически оттитровать 0,1 н. раствором гидроокиси тетраэтиламмония в смеси бензола с метанолом [283]. Аналогичным способом были определены в смеси дифеновая и *о*-фталевая кислоты, получающиеся при окислении фенантрена [284]. Селективное титрование ароматических дикарбоновых кислот проводят в среде различных растворителей разными основаниями, например спиртовой гидроокисью калия в растворе алифатических кетонов, диметилформамида или смеси пиридина с бензолом [284—286].

Б. УФ-Спектроскопия

Для анализа смесей ароматических кислот часто используются спектрофотометрические методы. Содержание изофталевой и терефталевой кислот в смеси определяют в растворе метанола по поглощению при λ_{max} 279,5 и 284 нм соответственно [287]. Количественный анализ всех трех изомерных бензолдикарбоновых кислот лучше всего проводить в среде хлористого водорода с водным метанолом [288]. Максимум поглощения *о*-, *м*- и *п*-изомеров наблюдается при 275,5, 289 и 298 нм соответственно. Установлены пределы отклонений от линейности для кривых зависимости поглощения от концентрации кислоты.

В. Газовая хроматография

Примеси, содержащиеся в фталевом ангидриде, анализируют химическими методами, полярографией и ультрафиолетовой спектрофотометрией. Все имеющие значение примеси можно быстро и легко определить методом

газовой хроматографии. Наилучшими оказались результаты, полученные с использованием колонок диаметром 3 мм, заполненных кремнийорганическим абсорбентом, например SE-52 и SE-30 на силанизированном носителе. Приведенную ниже методику, разработанную для анализа конкретного продукта, вероятно, можно применять также для анализа неочищенного фталевого ангидрида, синтезированного различными способами, и для анализа других ароматических ангидридов. Необходимо отметить, что анализ усложняется при наличии в ангидриде примеси свободной *о*-дикарбоновой кислоты, которая может давать ангидрид в месте ввода пробы и в колонке, в которых поддерживается повышенная температура.

1. АНАЛИЗ ФТАЛЕВОГО АНГИДРИДА, ПОЛУЧЕННОГО ОКИСЛЕНИЕМ НАФТАЛИНА [289]

Трубку из нержавеющей стали длиной ~2 м и диаметром 6 мм заполняют кремнийорганической фазой силикон SF-96 (30%-ный) на промытом кислотой хромосорбе W размером 60—80 меш. Колонку прогревают при 220 °С, анализ проводят при этой же температуре в изотермическом режиме при скорости пропускания гелия 60 мл/мин (давление на входе 2 атм). Температуру в зоне ввода пробы поддерживают на уровне 250 °С, температура детектора 200 °С.

В мерной колбе объемом 50 мл хорошо измельченную пробу фталевого ангидрида растворяют в *о*-дихлорбензоле. Если раствор получается слегка мутным, то часть *о*-дихлорбензола заменяют 5 мл ацетона. В хроматограф вводят пробу 10 мкл. Следует обратить внимание, чтобы все пики укладывались в интервале от 15 до 85% от всей шкалы самописца. С помощью калибровочных кривых, полученных на эталонных образцах, определяют вес каждого компонента в миллиграммах для всех интегрированных и нормализованных пиков. Найдены следующие времена удерживания, рассчитанные от момента ввода пробы (в минутах) и относительно пика растворителя: ацетон 1,1 и 0,24; малеиновый ангидрид 2,4 и 0,52; *о*-дихлорбензол 4,6 и 1,00; бензойная кислота 6,2 и 1,35; нафталин 8,4 и 1,83; фталевый ангидрид 11,4 и 2,48; 1,4-нафтохинон 16,3 и 3,54.

2. АНАЛИЗ ФТАЛЕВОГО АНГИДРИДА, ПОЛУЧЕННОГО ОКИСЛЕНИЕМ *о*-КСИЛОЛА [290]

Образцы анализируют в растворе ацетона с использованием колонки длиной 120 см, заполненной кремнийорганическим абсорбентом SE-52 (5%-ный) на носителе газохром Q размером 60—80 меш. Температуру повышают от 60 до 172 °С со скоростью 10 °С/мин. Времена удерживания в минутах: ацетон 0,2; малеиновый ангидрид 3,3; *о*-ксилол 3,7; цитраконовый ангидрид 4,7; бензиловый спирт 6,2; *п*-толуиловый альдегид 6,9; нафталин 8,4; толуиловая кислота 9,6; фталевый ангидрид 10,3. Если малеиновый ангидрид и о-ксилол присутствуют в больших количествах, они разделяются не полностью. В качестве внутреннего стандарта используется нафталин, известное количество которого добавляют к раствору пробы в ацетоне. Вместо ацетона можно использовать такие растворители, как ацетонитрил, четыреххлористый углерод, этиленгликоль и толуол, не накладывающиеся на определяемые пики веществ.

3. СИЛИЛИРОВАНИЕ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ [291]

Из-за низкой летучести сами ароматические дикарбоновые кислоты практически невозможно анализировать методом газовой хроматографии. Вначале необходимо получить их более летучие производные. Обычно этери-

фикацией метанолом или диазометаном получают диметиловый эфир. Более просто получать силиловые эфиры кислот с помощью доступных силилирующих агентов.

К суспензии 100 ммолей кислоты в 5 мл диэтилового эфира при энергичном перемешивании добавляют 2 мл *бис*-(триметилсилил)ацетамида. После перехода кислоты в раствор, что обычно занимает всего несколько минут, можно начинать хроматографический анализ. При использовании триметилсилиловых эфиров кислот хорошие результаты дает применение в качестве фазы силиконового каучука или кремнийорганического соединения SE-30 или SE-52.

Г. Другие виды хроматографии

Разделение смесей ароматических карбоновых кислот и особенно отделение побочных продуктов, образующихся при окислении *п*-ксилола до терефталевой кислоты или при окислении смеси ксилолов, часто осуществляют с помощью тонкослойной хроматографии или хроматографии на колонках [292—300]. Распределительная хроматография, в которой в качестве стационарной фазы используется минеральная кислота, является хорошим методом разделения и количественного определения смесей, содержащих неизвестные кислоты. Значительно меньше времени занимает тонкослойная хроматография на силикагеле или смеси сорбентов, в которой применяются смеси различных растворителей. Подбором надлежащих условий можно добиться хорошего разделения терефталевой и изофталевой кислот. При разделении ароматических и алифатических кислот методом элюентной хроматографии применяются анионообменные полимеры. Очередность выхода различных кислот при элюировании их муравьиной кислотой определяется молярностью муравьиной кислоты и зависит также от структуры и кислотности кислот [301].

Распределительную хроматографию бензолкарбоновых кислот [302] проводят в стеклянной трубке диаметром 1,8 см с краном и пористой стеклянной пластинкой, впаянной у дна трубки. Длина части трубки над пластинкой составляет не менее 40 см. Смеси растворителей готовят встряхиванием соответствующих количеств *н*-бутанола и хлороформа с небольшим количеством дистиллированной воды и отделением органического слоя.

Готовят смесь 20 г силикагеля и 10 мл 0,5 н. серной кислоты, которую потом смешивают с 80 мл хлороформа. Колонку набивают при атмосферном давлении, добиваясь того, чтобы скорость истечения составляла 30 мл/мин.

Смесь кислот в количестве до 0,1 г растворяют в 0,4 мл метанола и разбавляют 0,6 мл хлороформа. Полученный раствор заливают в колонку через капилляр, конец которого расположен над уровнем силикагеля в колонке. Стенки колбочки ополаскивают сначала 1 мл хлороформа, содержащего 10% метанола, а потом 1 мл чистого хлороформа и вводят их таким же образом в колонку.

Заливают 50 мл хлороформа и начинают проводить элюирование, разбивая элюент на фракции по 10 мл. Перед выходом последних 10 мл растворителя в колонку вводят еще 50 мл растворителя и повторяют эту процедуру несколько раз, добавляя вначале 50 мл хлороформа, а затем смеси *н*-бутанола с хлороформом, содержащие следующие количества *н*-бутанола: 2—5%, 150 мл; 10%, 100 мл; 12,5%, 100 мл; 17,5%, 100 мл; 25%, 100 мл; 30%, 100 мл; 40%, 100 мл; 50%, 100 мл; 70%, 200 мл.

При концентрации спирта до 40% скорость истечения, равную 2—3 мл/мин, можно поддерживать при атмосферном давлении. Для сохранения

такой скорости истечения при более высоких концентрациях спирта необходимо небольшое избыточное давление.

К каждой фракции добавляют 50 мл воды, несколько капель фенолфталеина и определяют содержание кислоты титрованием 0,02 н. раствором едкого натра. Получены следующие величины (в миллилитрах), причем каждая величина представляет собой среднее значение из нескольких определений объемов: бензойная кислота, 20; изофталевая кислота, 83; фталевая кислота, 108; тримезиновая кислота, 225; тримеллитовая кислота, 254; гемимеллитовая кислота, 359; 1,2,3,5-бензолтетракарбоновая кислота, 452; пиромеллитовая кислота, 508; 1,2,3,4-бензолтетракарбоновая кислота, 631; бензолпентакарбоновая кислота, 808; меллитовая кислота, 1040.

Д. Терефталевая кислота мономерной чистоты

Возможно, что одной из наиболее важных и интересных проблем аналитической химии мономеров является определение возможности прямого использования терефталевой кислоты в синтезе полиэтилентерефталата. Сама карбоксильная группа не восстанавливается на капельном ртутном электроде, однако полярография широко используется для определения в коммерческой терефталевой кислоте примесей альдегида. В литературе нет подробной методики определения *n*-формилбензойной кислоты, можно лишь предположить, что трудности, связанные с нерастворимостью терефталевой кислоты и плохой экстрагируемостью альдегидов, удалось преодолеть. При восстановлении *n*-формилбензойной кислоты потенциал полуволны равен —1,12 В в фоновом растворителе, содержащем 0,1 моля борной кислоты и 0,1 моля гидроокиси калия в смеси воды с метанолом (1 : 1). Запатентованы аналитические методики определения терефталевой кислоты, предназначенной для использования в синтезе полиэтилентерефталата [303]. Согласно приведенной методике, 7,5 г терефталевой кислоты растворяют в 50 мл 2 н. раствора гидроокиси калия и измеряют светопропускание полученного раствора при 340 нм. Полимеры хорошей окраски можно получить из кислоты со светопропусканием раствора 93—97%. Считают, что ранее использовавшиеся методики, основанные на определении числа Хазена, оптической плотности или кислотного числа, менее чувствительны к таким бесцветным примесям, как изофталевая, бензойная и *n*-толуиловая кислоты, которые ухудшают качество образующегося полимера.

X. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Ароматические дикарбоновые кислоты представляют собой белые кристаллические вещества, свойства которых зависят от взаимного расположения карбоксильных групп и от положения их относительно ароматического кольца. Физические свойства таких кислот приведены в табл. 6.1—6.16. Большинство дикарбоновых кислот плавится при очень высоких температурах, однако часто температуры плавления весьма неопределенны [304] и не могут быть использованы для характеристики веществ и оценки их чистоты. Это хорошо видно на примере 2,6-пиридиндикарбоновой кислоты, для температуры плавления которой в литературе можно найти разные значения, от 225 до 236 °C. Вместе с тем, как было найдено при исследовании скорости термического декарбоксилирования, истинная температура плавления такой кислоты должна быть выше 243 °C [305]. Дикарбоновые кислоты в отличие от три- и поликарбоновых кислот и дисульфокислот не образуют гидратов.

Таблица 6.1

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФТАЛЕВОГО АНГИДРИДА И ФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ [121]

Свойство	Показатели свойств	
	ангидрид	кислота
Жидкость		
Т. кип., °С	284,5	
Т. замерз. (сухой воздух), °С	131,11±0,01	191
Тройная точка, °С	131,100±0,001	
Теплота испарения при 131 °С, ккал/моль	15,6	
Твердое вещество		
Удельный вес при 4 °С	1,527	
Удельная теплоемкость, кал/г		
при 300 К	0,2627	0,2722
при 200 К	0,1824	0,1912
при 90 К	0,1010	0,1035
Энтропия при 25 °С (S°_{298}), кал/моль·град	42,9	49,7
Теплота сгорания при 25 °С, ккал/моль	779,02	770,49
Теплота образования при 25 °С, ккал/моль	110,03	186,88
Теплота сублимации при 131 °С, ккал/моль	21,2	
Теплота плавлеиия при 131 °С, ккал/моль	5,6	
Теплота растворения в воде при 25 °С, ккал/моль	10,5	4,9
Константа ионизации в воде		
первая		$1,1 \cdot 10^{-3}$
вторая		$5,5 \cdot 10^{-6}$

Таблица 6.2

РАСТВОРИМОСТЬ ФТАЛЕВОГО АНГИДРИДА И ФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ В РАЗЛИЧНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ [121]

Растворитель	Растворимость, г/100 г	
	ангидрнд	кислота
Вода		
при 14 °С		0,54
при 25 °С	0,62	
при 99 °С		18,0
при 135 °С	95	
Этанол при 18 °С		11,7
Диэтиловый эфир при 15 °С		0,68
Сероуглерод при 20 °С	0,7	
Муравьиная кислота (95%-ная) при 20° С	4,7	
Пиридин при 20—25 °С	80	
Ледяная уксусиая кислота при 100 °С		12,0

Таблица 6.3

СВОЙСТВА РАСПЛАВЛЕННОГО ФТАЛЕВОГО АНГИДРИДА [121]

Температура, °С	Поверхностное натяжение, дин/см	Плотность, г/мл	Вязкость, мП	Давленне паров, мм рт. ст.
132			11,9	6
135		1,208		7
140		1,202		8,7
155	35,49			
160		1,181		20,5

Продолжение табл. 6.3

Температура, °С	Поверхностное натяжение, дин/см	Плотность, г/мл	Вязкость, мП	Давление паров, мм рт. ст.
180	32,70	1,161		20,5
197			6,4	41
200		1,142		75
220		1,124	5,5	80,5
240		1,105		
284,5				760

Таблица 6.4

СВОЙСТВА ЭФИРОВ ФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ [121]

Эфир	Т. пл., °С	Т. кип., °С/мм рт. ст.	Удельный вес	
			при 20 °С	при 25 °С
Диметиловый	0	282/760	1,192	
Диэтиловый	—40 (—4)	296/760	1,118	
Диаллиловый	65	156—175/4	1,120	
Дибутиловый	—40	340/760		1,042
Бутилциклогексиловый		189—222/5		1,076
Диамиловый	$<$—55	342/760		1,022
Бутилбензиловый		370/760		1,111
Дициклогексиловый	58—65	212—218/5	1,148	
Бутилоктиловый	$<$—50	225/5		0,993
Бутилдециловый	—50	220/5		0,991
Ди-*н*-октиловый	—25	220—248/4	0,978	
Диизооктиловый	$<$—50	228—239/5	0,986	
бис-(2-Этилгексиловый)	—46	231/5	0,986	
н-Октил-*н*-дециловый	—28	250/5		0,970
Изооктилизодециловый	—48	235—248/4		0,967
Диизодециловый	—48	255/5		0,961

Таблица 6.5

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТЕРЕФТАЛЕВОЙ И ИЗОФТАЛЕВОЙ КИСЛОТ [121]

Свойство	Показатели свойств	
	терефталевая кислота	изофталевая кислота
Тройная точка, °С	427	
Молярная магнитная восприимчивость	$83{,}51 \cdot 10^{-6}$	
Теплота сгорания, ккал/моль	770,9	
Теплота сублимации, ккал/моль	23,5	25,5 (250 °С)
Точка сублимации, °С	402	
Удельная теплоемкость, кал/г·град	0,2873	
Плотность, г/мл	1,510	1,507
Константа ионизации в воде		
первая	$3{,}1 \cdot 10^{-4}$	$3{,}3 \cdot 10^{-4}$
вторая	$1{,}5 \cdot 10^{-5}$	$3{,}2 \cdot 10^{-5}$
Константы ионизации в 50%-ном водном метаноле		
первая	$4{,}1 \cdot 10^{-5}$	
вторая	$8{,}3 \cdot 10^{-7}$	
Давление паров, мм рт. ст.		
при 100 °С		0,07
при 120 °С	0,5	
при 125 °С		0,60

Продолжение табл. 6.5

Свойство	Показатели свойств	
	терефталевая кислота	изофталевая кислота
при 130 °С	1,0	
при 140 °С	2,0	
при 150 °С	4,7	
Растворимость при 25 °С, г/100 г		
в серной кислоте (95%)	2	
в ледяной уксусной кислоте	0,035	0,078
в воде	0,0019	0,013
в метаноле	0,1	2,1
в бензоле	Нерастворима	Нерастворима
в диметилформамиде	6,7	
в диметилсульфоксиде	20	
Растворимость при повышенных температурах	(200 °С)	(190 °С)
в метаноле	15	
в воде	1,8	16,5
в ледяной уксусной кислоте	1,8	11,0
Хлорангидрид		
Т. пл., °С	78	
Т. кип., °С	259	

Таблица 6.6

СВОЙСТВА ЭФИРОВ ТЕРЕФТАЛЕВОЙ И ИЗОФТАЛЕВОЙ КИСЛОТ [121]

Эфир	Т. пл., °С	Т. кип., °С/мм рт. ст.	Плотность
Терефталаты			
Диэтиловый	43—44	140—142/3	$1,1022^{45}_{22}$
Ди-*н*-пропиловый	25	164—166/4	$1,0715^{28}_{25}$
Ди-*н*-бутиловый	16,6—18,1	181—189/2	$1,0452^{25}_{25}$
Ди-2-этилгексиловый	—63,5	186—192/0,1	$0,9823^{25}_{25}$
Диизооктвловый	Аморфное стекло	189—190/0,05	$0,9809^{25}_{25}$
Диаллиловый	—10	140—143/1	$1,1380^{45}_{25}$
Изофталаты			
Диметиловый	67—68	124/12	
Диэтиловый	11,5	302/760	$1,1389^{20}_{20}$
Диизооктиловый		127—138/0,4	$0,987^{20}_{20}$
Ди-2-этилгексиловый		223—225/1	$0,980^{20}_{20}$
Диаллиловый		150—152/0,9	$1,1143^{20}_{20}$
Дифениловый	134—138		

Таблица 6.7

СВОЙСТВА ДИМЕТИЛТЕРЕФТАЛАТА [121]

Свойство	Показатели свойств
Жидкость	
Температура замерзания, °С	
в азоте	140,655
на воздухе	140,648
Криоскопическая постоянная, мол.%/°С	1,4

Свойство	Показатели свойств
Нормальная температура кипения, °С	288
Теплота плавления, кал/г	38,0
Теплота испарения, кал/г	70,5
Удельная теплоемкость, кал/г·град	0,464
Плотность при 150 °С, г/мл	1,068
Вязкость при 150 °С, сП	0,965
Упругость паров, мм рт. ст.	
при 141 °С	10
при 210 °С	100
при 232 °С	200
при 260 °С	400
при 288 °С	760
Потенциал восстановления $E_{0,5}$, ртутный катод [312], В	
при pH 1,2—4,4	—1,19—1,39
при pH 4—12,2	—1,54
при pH 9,5—12,2	—1,83
Твердое вещество	
Теплота сгорания, ккал/моль	1113,2
Удельная теплоемкость, кал/г·град	6,326

Таблица 6.8

РАСТВОРИМОСТЬ ДИМЕТИЛТЕРЕФТАЛАТА ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ [121]

Растворитель	Т. кип. растворителя, °С	Растворимость, г/100 г		
		при 25 °С	при 60 °С	при т. кип. растворителя
Этиленгликоль		0,8		
Диэтиленгликоль	245			400
Метанол		1,0	5,7	
Четыреххлористый углерод	77	1,5	3,6	25
Диэтиловый эфир		1,6		
Ацетон	56			25
Метилэтилкетон		1,6	12,5	
Бензол		2,0	14,0	
Этилацетат		3,5	16,0	
Бутилацетат	120			400
Толуол	111	4,3	10,4	> 100
Этилендиамин	117			25
Дихлорэтан	84	6,4	18,8	100—400
Диоксан		7,5	28,5	
Хлороформ		10,0	23,0	

Таблица 6.9

СВОЙСТВА ИЗОМЕРОВ ДИФЕНИЛДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ [313, 229]

Свойство	Показатели свойств		
	2,2'-изомер	3,3'-изомер	4,4'-изомер
Кислота			
Т. пл., °С			
из H_2O	228—229		
из AcOH	233,5		
из EtOH [309]	231,5	356—357	

Продолжение табл. 6.9

Свойство	Показатели свойств		
	2,2′-изомер	3,3′-изомер	4,4′-изомер
Растворимость			
в воде	Ограниченная при нагревании	Растворим [a]	
в диэтиловом эфире	Растворим	Растворим	
λ_{max} [309], нм	280	243	
Константы диссоциации [314]			
в воде pK_1	3,17		
pK_2	5,35		
в смеси $EtOH-H_2O$ (1 : 1)			
pK_1	3,98		
pK_2	7,90		
Диметиловый эфир			
Т. пл. (из CH_3OH), °С	74	104	214 [217]
Т. кип., °С/мм рт. ст.	204—206/14		
λ_{max} [309], нм			280
Диэтиловый эфир			
Т. пл., °С	42	68	112
Дипольный момент, Д			2,2
Ангидрид			
Т. пл., °С	217		
Растворимость			
в диэтиловом эфире	Ограниченная		
в воде	Нерастворим		
Дихлорангидрид			
Т. пл. (из C_6H_6) [224], °С	93,4		184

[a] При 25 °С образует 0,0052 н. раствор.

Таблица 6.10

СВОЙСТВА ДИЭФИРОВ ДИФЕНОВОЙ КИСЛОТЫ [315]

R	Т. пл., °С	Т. кип., °С	D_4^{20}	n_D^{25}
Метил	72—73	—	—	—
Этил	41,5—42	—	—	—
н-Пропил	—	201—202/4	1,118	1,5441
Изопропил	74,0—74,5	—	—	—
н-Бутил	—	192—193/1,5	1,082	1,5339
Изобутил	—	191—192/2	1,085	1,535
втор-Бутил	81—82	—	—	—
трет-Бутил	132—133	—	—	—
н-Пентил	—	201,5—202,5/1	1,064	1,529
Изопентил	—	229,5—230,5/9	1,063	1,529
втор-Пентил	74,5—75,5	—	—	—
н-Гексил	44,5—45,5	—	—	—
н-Гептил	—	248—249/5	1,018	1,5184
н-Октил	—	246—247,5/1	1,015	1,5143
н-Децил	—	272—273/1,5	1,013	1,5093
Циклопентил	121—121,5	—	—	—
Циклогексил	51—52	—	—	—

Таблица 6.11

СВОЙСТВА 4,4′-ДИФЕНИЛСУЛЬФОНДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫХ

Свойство	Показатели свойств	Свойство	Показатели свойств
Кислота		*Диметиловый эфир*	
Т. пл. (из C_6H_6) [316], °С	371	Т. пл., °С	194
pK_A	4,73	*Диэтиловый эфир*	
Константа Гаммета σ	0,62	Т. пл., °С	156—156,5
Растворимость		*Хлорангидрид*	
в воде	Нерастворима		
в спирте	Нерастворима	Т. пл. [228], °С	203

Таблица 6.12

ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ И КИПЕНИЯ НАФТАЛИНДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ [313]

Свойство	Показатели свойств изомеров									
	1,2-	1,3-	1,4-	1,5-	1,6-	1,7-	1,8-	2,3-	2,6-	2,7-
Кислота										
Т. пл., °С										
из H_2O	175	267—268								
из C_2H_5OH						294—296 (с разл.)	260		> 300 (с разл.)	> 300 (с разл.)
из CH_3COOH			309		310			239—241		
возгонка								246		
Т. кип., °С				315—320 (с разл.)						
Диметиловый эфир										
Т. пл., °С										
из MeOH	85		67	119	98					
из C_2H_5OH						90	104		186	141
из смеси Et_2O — петролейный эфир								47		
Т. кип. (из CH_3COOH) при 12 мм рт. ст., °С			195—197							
Диэтиловый эфир										
Т. пл. (из C_2H_5OH), °С							59—60			238
Т. кип. при 19 мм рт. ст., °С							238—239			
Ангидрид										
Т. пл., °С										
из C_2H_5OH	168—169			123—124			274			
из CH_3COOH								246		
Дихлорангидрид										
Т. пл., °С										
из петролейного эфира			80							
из $CHCl_3$				155—156						
из CS_2							84—86			
Т. кип. при 0,2 мм рт. ст., °С							195—200			

Таблица 6.13

РАСТВОРИМОСТЬ НАФТАЛИНДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Изомер кислоты	Растворимость [a] в следующих растворителях							
	H_2O	C_2H_5OH	$(C_2H_5)_2O$	CH_3COOH	C_6H_6	лигроин	$CHCl_3$	CS_2
1,2-		р	р	р	пл. р	пл. р	пл. р.	пл. р
1,3-								
1,4-	нр	р.						
1,5-	Нерастворима в обычных органических растворителях							
1,6-		р. г		р. г				
1,7-	Растворима в обычных органических растворителях							
1,8-	нр	р. г	пл. р			пл. р		пл. р
2,3-	пл. р	р. г	пл. р	пл. р. г	пл. р			
2,6-				нр. г	нр. г			
2,7-				пл. р. г	пл. р. г			

[a] Принятые обозначения: р — растворима; пл. р — плохо растворима; р. г — растворима в горячем растворителе; нр — нерастворима.

Таблица 6.14

СВОЙСТВА 2,6-ПИРИДИНДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫХ

Свойство	Показатели свойств	Свойство	Показатели свойств
Кислота		*Диметиловый эфир*	
Т. пл. (из разб. HCl) [270], °С	252, 236—237	Т. пл., °С	121
Т. разл. [305], °С	228, 243	Т. кип. при 0,5 мм рт. ст., °С	155—160
λ_{max} [317], нм	273	*Диэтиловый эфир*	
Растворимость		Т. пл., °С	28, 41—42
в воде	Растворима	Т. кип. при 1 мм рт. ст., °С	158
в этаноле	Растворима	*Дихлорангидрид*	
		Т. пл., °С	61
		Т. кип., °С	284

Таблица 6.15

СВОЙСТВА *м*-БЕНЗОЛДИСУЛЬФОКИСЛОТЫ И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫХ [313]

Свойство	Показатели свойств
Кислота	
Т. пл., °С	
гидрат с 2,5 моля H_2O	100
гидрат с 0,5 моля H_2O	135
Растворимость в воде	Растворима
Диметиловый эфир	
Т. пл., °С	52—54
Диэтиловый эфир	
Т. пл., °С	Жидкость
Дихлорангидрид	
Т. пл. (из Et_2O), °С	63
Т. кип. при 20 мм рт. ст., °С	211

Таблица 6.16

СВОЙСТВА 4,4′-ДИФЕНИЛДИСУЛЬФОКИСЛОТЫ И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫХ [313]

Свойство	Показатели свойств
Кислота	
Т. пл. [a], °С	
моногидрат	72,5
дигидрат	137,5—138,5
Растворимость в воде	Растворима
Диметиловый эфир	
Т. пл., °С	193
Дихлорангидрид	
Т. пл. [228], °С	203 (с разл.)
Растворимость	
в сложном эфире	Растворим
в сероуглероде	Нерастворим

[a] Расплывается на воздухе [280].

А. Кислотность

Основные физические характеристики ароматических дикарбоновых кислот определяются кислотными свойствами карбоксильных и сульфокислотных групп. За счет индуктивного эффекта одной кислотной группы кислотность второй такой группы должна возрастать. И действительно, как видно из табл. 6.1, 6.5 и 6.9—6.11, если судить по первой константе кислотности, то дикарбоновые кислоты являются более сильными, чем бензойная, 1- и 2-нафтойная кислоты, у которых константы кислотности равны $6{,}5 \cdot 10^{-5}$, $2{,}0 \cdot 10^{-4}$ и $6{,}9 \cdot 10^{-5}$ соответственно (H_2O при 25 °С). Вторая константа кислотности ароматических дикарбоновых кислот, так же как и у алифатических дикарбоновых кислот, намного ниже; это объясняется тем, что вследствие электростатического притяжения близлежащего карбоксилатного аниона отщепление протона второй кислотной группы затрудняется. В ряду трех изомерных бензолдикарбоновых кислот фталевая кислота имеет наиболее высокую первую константу ионизации и самую низкую вторую константу кислотности. Это объясняется [306] наличием водородных связей, благоприятствующих образованию семичленного цикла только в *о*-изомере. Благодаря водородным связям ионизация первой карбоксильной группы усиливается, а второй — затрудняется.

Б. Спектры

1. ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ

Сняты ИК-спектры различных чистых бензолдикарбоновых кислот в нуйоле [307], а также спектры других бензолполикарбоновых кислот. Поскольку ИК-спектры всех указанных кислот очень специфичны и в области 1700—650 см$^{-1}$ имеют тонкую структуру, методом ИК-спектроскопии удобно пользоваться для быстрой оценки кислот. Отсутствие в ИК-спектрах дикарбоновых кислот полос поглощения, характерных для свободных гидроксильных групп, говорит о сильной межмолекулярной и внутримолекулярной ассоциации в них. Димерные СООН-группы объясняют появление в ИК-спектрах пяти полос в области между 5000 и 665 см$^{-1}$.

Подробно исследованы также ИК-спектры ароматических диэфиров. Имеются данные о кажущихся коэффициентах экстинкции, сделаны отнесения колебаний молекул [308]. Показано, что природа алкильных групп не оказывает заметного влияния на положение и интенсивность полос, характерных для ацилоксигруппы.

2. УЛЬТРАФИОЛЕТОВЫЕ СПЕКТРЫ

Применение ультрафиолетовой спектроскопии в большой степени связано с разработкой аналитических методов определения дикарбоновых кислот. Одним из интересных исключений является найденная корреляция между резонансными структурами дифенилдикарбоновых кислот или их эфиров и коэффициентами экстинкции и длинами волн при максимуме поглощения [309]. Поглощение 2,2′-дифенилдикарбоновой кислоты при 2800 Å мало отличается от поглощения бензойной кислоты при той же длине волны. Вследствие того что в случае *о*-карбоксильных групп копланарность исключается, ожидавшийся резонансный эффект не имел места. Вместе с тем для 4,4′-изомера наблюдается сильное усиление поглощения, обусловленное копланарностью молекулы. Интересно отметить, что спектр 3,3′-изомера показывает ослабление поглощения и сдвиг максимума в сторону более

коротких волн. Поскольку для такого изомера нельзя представить ни одной резонансной структуры с двойной связью между ароматическими ядрами и карбоксильным углеродом в одно и то же время, то степень сопряжения в данном случае ниже. Повышенный интерес к спектрам 2,6-пиридиндикарбоновой кислоты [310] связан с исследованиями спор бактерий. Спектр 2,6-пиридиндикарбоновой кислоты в этаноле характеризуется наличием основного пика в области 268—270 нм и двумя отчетливо выраженными плечами при 275 и 262 нм, которые не наблюдаются в спектрах водных растворов этой кислоты.

3. ЯДЕРНЫЙ МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС

ЯМР-спектры дикарбоновых кислот по своему виду не отличаются от спектров ароматических монокарбоновых кислот. Для протонов бензольного ядра таких кислот характерен отрицательный сдвиг относительно протонов самого бензола при 2,73 τ; сигнал от протонов карбоксильных групп находится в интервале 0—3 τ. Смещение протонов ядра больше у ангидридов и эфиров кислот. На различиях в химических сдвигах протонов фталевого ангидрида (1,84 τ) и фталевой кислоты (2,31 τ, 2,28 τ) основано изучение кинетики гидролиза [311].

ДОПОЛНЕНИЕ К РУССКОМУ ИЗДАНИЮ

КАРДОВЫЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ ДИКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

В последнее время получили развитие исследования в области кардовых полимеров. Кардовыми полимерами предложено называть полимеры, содержащие в повторяющемся звене основной цепи по крайней мере один элемент, входящий также в состав боковой циклической группы (группы такого типа названы кардовыми от латинского слова *cardo* (петля), поскольку их можно рассматривать как петли по отношению основной цепи макромолекулы) [331, 332]. Наличие в полимерах различного типа (полиэфиры, полиамиды, полиоксадиазолы, полиимиды, полибензоксазолы, поликетоны и т. п.) кардовых групп обеспечивает таким полимерам сочетание прекрасной растворимости с повышенной теплостойкостью и другими ценными свойствами [331, 332].

Кардовые полимеры синтезируют, используя в качестве мономеров би(или поли)функциональные соединения различного типа, содержащие кардовые группы.

Для синтеза кардовых полиэфиров, полиамидов, полиоксадиазолов, поликетонов, полибензоксазолов применяют, в частности, кардовые ароматические дикарбоновые кислоты и некоторые их производные (эфиры, хлорангидриды) *.

А. 3,3-*бис*-(4′-Дикарбоксифенил)фталид (4′,4″-дифенилфталиддикарбоновая кислота)

4′,4″-Дифенилфталиддикарбоновую кислоту получают окислением 4′,4″-дитолилфталида [333—336]. Окисление осуществляют хромовым ангидридом в ледяной уксусной кислоте [326, 334], хромовым ангидридом в ледяной уксусной кислоте с последующим доокислением в щелочном растворе

* О синтезе кардовых соединений другого типа (бисфенолы, диамины, диангидриды) см. в дополнениях к соответствующим главам (гл. 7, 8, 10).

перманганатом калия [333], бихроматом калия в водном растворе серной кислоты [335, 336] (окисление можно также проводить в водном пиридиновом растворе перманганатом калия). Исходный 4′,4″-дитолилфталид получают реакцией толуола с хлорангидридом *о*-фталевой кислоты [333] или с фталевым ангидридом (через несколько промежуточных стадий: образование *п*-толуил-*о*-бензойной кислоты и затем ее смешанного ангидрида с уксусной кислотой) [326, 335, 337] в присутствии $AlCl_3$, а также прямой конденсацией фталевого ангидрида с толуолом в присутствии $TiCl_4$ [336].

Окисление дитолилфталида бихроматом калия в водном растворе серной кислоты осуществляют следующим образом [335]. В стальной качающийся автоклав объемом 0,5 л загружают 50 г 4′,4″-дитолилфталида, 94,5 г (по расчету 93,5 г) бихромата калия (х. ч.), 9,6 мл концентрированной (94%-ной) серной кислоты в 220 мл воды. Окисление осуществляют при перемешивании в течение 1,5—2 ч при 275 °С. После охлаждения реакционную массу выгружают, отфильтровывают от Cr_2O_3, раствор подкисляют концентрированной соляной кислотой, выпавший продукт отфильтровывают, промывают водой и сушат при 120 °С, затем при постепенном повышении температуры до 200 °С и при 200 °С еще 10—12 ч. Выход 48—51 г (80—85%), т. пл. 312 °С, кислотное число 210—212 мг NaOH/1 г кислоты (теоретическое 214), индикатор — бромтимоловый синий. После кристаллизации из метанола (1 г/25 мл, при необходимости кристаллизация с углем) т. пл. 314 °С, кислотное число 212—214, выход — 36 г с учетом продукта, выделенного из фильтрата и дополнительно очищенного (60% теоретического).

1. ЭФИРЫ 4′,4″-ДИФЕНИЛФТАЛИДДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Диметиловый эфир 4′,4″-дифенилфталиддикарбоновой кислоты получают взаимодействием метанола с 4′,4″-дифенилфталиддикарбоновой кислотой при пропускании хлористого водорода [333] или с хлорангидридом 4′,4″-дифенилфталиддикарбоновой кислоты [335].

Синтез диметилового эфира 4′,4″-дифенилфталиддикарбоновой кислоты из хлорангидрида 4′,4″-дифенилфталиддикарбоновой кислоты [335] проводят следующим образом. В течение 5—6 ч кипятят 5 г хлорангидрида 4′,4″-дифенилфталиддикарбоновой кислоты, 5 мл абсолютного метанола и 4 мл хлороформа. Затем отгоняют растворители и после перегонки * при 240 °С/$2\cdot10^{-3}$ мм рт. ст. получают стекловидную массу с т. пл. 130—132 °С. После кристаллизации из метанола выделяют диметиловый эфир 4′,4″-дифенилфталиддикарбоновой кислоты с т. пл. 137 °С.

Дифениловый эфир 4′,4″-дифенилфталиддикарбоновой кислоты синтезируют взаимодействием хлорангидрида 4′,4″-дифенилфталиддикарбоновой кислоты с фенолом, после перегонки при 305—320 °С/$5\cdot10^{-3}$ мм рт. ст. получают стекловидную массу с температурой размягчения 90—110 °С [335].

Б. 2-Фенил-3,3-*бис*-(4′-карбоксифенил)фталимидин и 9,9-*бис*-(4′-карбоксифенил)антрон-10

2-Фенил-3,3-*бис*-(4′-карбоксифенил)фталимидин и 9,9-*бис*-(4′-карбоксифенил)антрон-10 получены окислением соответствующих дитолилов бихроматом калия в водном растворе серной кислоты в автоклаве в условиях, аналогичных окислению дитолилфталида (см. выше): на 1 моль соответствующего дитолила берут 2 моля бихромата калия и 1 моль серной кислоты [335]. Возможен также синтез 2-фенил-3,3-*бис*-(4′-толил)фталимидина при взаимодействии 4′,4″-дитолилфталида со смесью анилина и солянокислого анилина [335] и синтез 9,9-*бис*-(4′-толил)антрона-10 при взаимодействии

* После синтеза диэфир можно кристаллизовать сразу без перегонки.

9,9-дихлорантрона-10 с толуолом в присутствии хлористого алюминия [335]. Полученные дикарбоновые кислоты выделяют из реакционной массы аналогично 4′, 4″-дифенилфталиддикарбоновой кислоте. 2-Фенил-3,3-*бис*-(4′-карбоксифенил)фталимидин: т. пл. 337—339 °С, кислотное число 170 мг NaOH/1 г кислоты (теоретическое 178), выход 78%; 9,9-*бис*-(4′-карбоксифенил)антрон: т. пл. 302—305 °С, кислотное число 180 (теоретическое 184) выход 85%. После кристаллизации из метанола эти кислоты плавятся при 342—344 и 304—305 °С соответственно, кислотное число 176 и 182, выход 40 и 60% (теоретического).

В. Хлорангидриды кардовых дикарбоновых кислот

Хлорангидриды кардовых дикарбоновых кислот — 4′,4″-дифенилфталиддикарбоновой, 2-фенил-3,3-*бис*-(4′-карбоксифенил)фталимидина и 9,9-*бис*-(4′-карбоксифенил)антрона-10 — синтезируют кипячением их с хлористым тионилом в течение 4—6 ч [335].

Хлорангидрид 4′,4″-дифенилфталиддикарбоновой кислоты получают при кипячении в течение 6 ч в колбе с обратным водяным холодильником 20 г 4′,4″-дифенилфталиддикарбоновой кислоты и 25 мл хлористого тионила. После завершения реакции полученный раствор переливают в колбу Кляйзена, отгоняют хлористый тионил и перегоняют хлорангидрид в саблю при т. кип. 240—250 °С/4·10^{-3} мм рт. ст. В результате получают желтую стекловидную массу с температурой размягчения 55—60 °С, выход 20,1 г (90%) [326, 335].

Хлорангидриды 2-фенил-3,3-*бис*-(4′-карбоксифенил)фталимидина и 9,9-*бис*-(4′-карбоксифенил)антрона-10, синтезированные по вышеприведенной методике, после отгонки хлористого тионила и кристаллизации из бензола имели т. пл. 234—235 и 201—202 °С соответственно [335, 339, 340].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Laurent A.*, Ann., **19**, 38 (1836).
2. *Marek L. F.*, *Hahn D. A.*, The Catalytic Oxidation of Organic Compounds in the Vapor Phase, Chemical Catalog Co., New York, 1932, Chapter 8.
3. *Nolting E.*, Ber., **18**, 175 (1885).
4. *Beilstein F.*, Handbuch der organischen Chemie, 3rd ed., **9**, 791.
5. *Landau R.*, *Harper H.*, Chem. Ind. (London), **1961**, 1143.
6. *Gibbs J.*, Ind. Eng. Chem., **11**, 1031 (1919).
7. *Conover C.*, *Gibbs H. D.*, Ind. Eng. Chem., **14**, 120 (1922).
8. *Parks W. G.*, *Allard C. E.*, Ind. Eng. Chem., **31**, 1162 (1939).
9. *Geldhart D.*, Chem. Ind. (London), **1967** (35), 74.
10. Oil, Paint, Drug Rep., Oct. 21, 42 (1968).
11. *Levine I. E.*, Chem. Eng. Progr., **43**, 168 (1947).
12. *Stirton R. I.*, in «Encyclopedia of Chemical Technology», R. E. Kirk, D. F. Othmer, Eds., Vol. 10, Interscience, New York, 1953, p. 584.
13. Eur. Chem. News, Sept. 22, 40 (1967).
14. *Bhattacharyya S. K.*, *Krishnamurthy R.*, J. Appl. Chem., **13**, 547 (1963).
15. *Sittig M.*, Dibasic Acids and Anhydrides, Noyes Development Corp., Park Ridge, N.J., 1966.
16. *Stabaugh R. B.*, Hydrocarbon Process., **45**, 149 (1966).
17. *Kinney C. R.*, *Pincus I.*, Ind. Eng. Chem., **43**, 2880 (1951).
18. *Русянова Н. Д.*, *Костромин А. С.*, *Беляева А. А.*, Кокс и химия, **1964**, 25.
19. *Dixon J. K.*, *Longfield J. E.*, in «Catalysis», Vol. 7, P. Emmett, Ed., Reinhold, New York, p. 183.
20. *Morita S.*, Bull. Chem. Soc. Japan, **33**, 309 (1960).
21. *Bhattacharyya S. K.*, *Gulati I. B.*, Ind. Eng. Chem., **50**, 1719 (1958).
22. *Herten J.*, *Froment G. F.*, Ind. Eng. Chem., Process Design Develop., **7**, 516 (1968).
23. B.I.O.S., Final Rep. No. 753; item No. 22.
24. F.I.A.T., Final Rep. No. 649 (1947).
25. *Chomitz N.*, *Rathjins W. R.*, пат. США 2973371 (1961).
26. *Вольфсон В. Ю.*, *Ганюк Л. Н.*, Кинетика и катализ, **6**, 306 (1965).

27. *Sampson R. J., Shooter D.*, The Heterogeneous Selective Oxidation of Hydrocarbons, in «Oxidation and Combustion Reviews», Vol. 1, C.F.H. Tipper, Ed., Elsevier, New York, 1965, p. 223.
28. *Bunton C. A. et al.*, J. Chem. Soc., **1965**, 6174.
29. *Хчеян Х. Е., Павличев А. Ф., Арбитман С. М., Куричева Л. Н.*, Хим. пром., **1962**, 392.
30. *Камнева А. И. и др.*, Нефтехимия, **2**, 524 (1962).
31. Chem. Eng. News, Nov. 14, 1966, p. 29.
32. Франц. пат. 1441453 (1964).
33. *Levine I. E.*, пат. США 2521466 (1945).
34. *Bernardini F., Ramacci M., Paolocci A.*, Chim. Ind. (Milan), **47**, 485 (1965).
35. *Jaeger E. P.*, пат. ФРГ 1181691 (1964).
36. *Suter H., Poehler G.*, пат. ФРГ 1097427 (1961).
37. *Kulik M. D.*, пат. США 3040060 (1962).
38. *Кочетков В. Н., Смирнова В. В., Зайцева Р. И.*, Вестн. техн. и экон. информ. научно-исслед. инст. технико-эконом. исслед. Гос. комитета по химии при Госплане СССР, **3**, 23 (1963).
39. *Meinstein S.*, пат. США 3303203 (1965).
40. *Катунин В. Х., Кузнецова М. В.*, Хим. пром., **1966**, 670.
41. *Катунин В. Х. и др.*, авт. свид. СССР 160176 (1962).
42. *Meinstein S.*, пат. США 3338924 (1967).
43. *Meinstein S., Fuchs C.*, пат. США 3328429 (1967).
44. Англ. пат. 920627 (1963).
45. *Кельш К. Ф.*, «Синтезы органических препаратов», сб. 4, ИЛ, М., 1953, стр. 446.
46. *Beilstein F.*, Handbuch der organischen Chemie, 4th Ed., **14**, p. 841; 1st Suppl. **9**, p. 373.
47. *Lewis P. F.*, Chemical Economics Handbook, 6954020 A, Stanford Research Institute, Menlo Park, Calif., April, 1966.
48. *Ichikawa Y.*, пат. США 3299125 (1967).
49. *Brill W. F.*, Ind. Eng. Chem., **52**, 837 (1960).
50. *Walker W. O.*, пат. США 1976757 (1934).
51. *Hull D. C.*, пат. США 2673217 (1954).
52. *Thompson B., Neely S. D.*, пат. США 3240803 (1966).
53. *Yamamoto M. et al.*, J. Appl. Chem., **17**, 293 (1967).
54. Франц. пат. 1384187 (1963).
55. *Rudzki H. S.*, бельг. пат. 648155 (1964).
56. *Ravens D. A. S.*, Trans. Faraday Soc., **55**, 1768 (1959).
57. *Towle P. H., Baldwin R. H.*, Hydrocarbon Process, **43**, 149 (1964).
58. *Baldwin R. H.*, пат. США 3170768 (1965).
59. *Saffer A.*, пат. США 3089906 (1963).
60. *Junzo Y. et al.*, J. Chem. Soc., Japan, **67**, 1153 (1964).
61. *Ardis A. E., Nasti F. L., Vaitekunas A. A.*, пат. США 3036122 (1962).
62. *Raecke B.*, Angew. Chem., **70**, 1 (1958).
63. N.P.C., Chem. Eng., April 26, 1965, p. 71.
64. *Ogata Y., Sakamoto K.*, Chem. Ind. (London), **1964**, 2012.
65. *Ratusky J.*, Chem. Ind. (London), **1967**, 1093.
66. *Ruthruff R. F.*, пат. США 3038006 (1962).
67. *Ogata Y. et al.*, Bull. Chem. Soc., Jap., **37**, 1648 (1964).
68. *Shipman A. J.*, Adv. Chem., **51**, 52 (1965).
69. *Toland W. G.*, J. Am. Chem. Soc., **82**, 1911 (1960).
70. *McIntyre J. E., Ravens R. S.*, J. Chem. Soc., **1961**, 4082.
71. *Fortuin J. P. et al.*, голланд. пат. 100907 (1962).
72. Англ. пат. 843180 (1960).
73. *O'Neill W. A., Robertson J. S. M.*, англ. пат. 798342 (1958).
74. *Ota N.*, Tokyo Kogyo Shikensho Hokoku, **54**, 337 (1959).
75. *Tsutsumi S.*, японск. пат. 2974 (1959).
76. *Мовзум-заде М. М., Петров А. П.*, Изв. ВУЗов, Нефть и газ, **10**, 65 (1961).
77. *Kudlacek V., Pokorny Z.*, Sb. Ved. Praci Vys. Skola Chem. Technol. Pardubice, **1961**, Pt. 1, 95.
78. *Fortuin J. P. et al.*, голланд. пат. 108519 (1964).
79. *Бутина И. В., Плюснин В. Г.*, Труды Всесоюзн. совещ. по химии и переработке нефти, углеводородов и полупродуктов для синт. волокон и пластмасс, Баку, **1957**, 131.
80. *Бутина И. В., Плюснин В. Г.*, Труды Института химии АН СССР, Уральский филиал, **1960**(4), 73.
81. *Midorikawa G., Mochida H.*, японск. пат. 9082 (1962).
82. *Кретов А. Е. и др.*, ЖПХ, **33**, 2329 (1960).
83. *Schemuth W.*, англ. пат. 843180 (1960).
84. *Камнева А. И. и др.*, Нефтехимия, **2**, 536 (1962).
85. *Harding A. J.*, пат. ФРГ 1147934 (1963).

86. *Fujita Y.*, японск. пат. 23495 (1965).
87. *Motoyama R. et al.*, японск. пат. 470 (1964).
88. *Kamija Y.*, Bull. Chem. Soc., Jap., 33, 1656 (1960).
89. *O'Neill W. A.*, англ. пат. 823437 (1959).
90. *Melchiore J. J.*, *Moyer H. R.*, *Christman L. J.*, Adv. Chem., **51**, 89 (1965).
91. *Eckstein Z.*, *Grochowski E.*, польск. пат. 48260 (1962).
92. *Friedman L.*, *Fisher D. L.*, *Shecter H.*, J. Org. Chem., **30**, 1453 (1965).
93. *Bartholeme E.*, пат. США 3271445 (1966).
94. *Moor A.*, *Manasse E. P.*, голланд. пат. 101362 (1962).
95. *Toland W. G., Jr.*, пат. США 2795599 (1957).
96. *Shigeyasu M.*, Kôgyô Kagaku Zasshi, **67**, 1396 (1964).
97. *Shigeyasu M.*, *Ozaki T.*, Kôgyô Kâgakû Zasshi, **68**, 304 (1965).
98. Chem. Week, March 9, 1963, p. 58.
99. *Fujita Y.*, *Takeda A.*, *Tonaka T.*, Symposia Preprints, Foreign Developments in Petrochemicals, Division of Petroleum Chemistry, In., ACS, **13**(4), A85 (1968).
100. Бельг. пат. 660335 (1965).
101. Голланд. заявка 6411770 (1965).
102. Франц. пат. 1355273 (1964).
103. *Grundy D. G. R.*, англ. пат. 1047433 (1966).
104. *Baldwin R. H.*, *Towle P. H.*, пат. США 3095445 (1963).
105. Голланд. заявка 6505950 (1965).
106. Англ. пат. 994769 (1965).
107. *Meyer D. H.*, пат. США 3288849 (1966).
108. *Walz H. et al.*, пат. ФРГ 1245356 (1967).
109. *Ringwald E. L.*, пат. ФРГ 1144255 (1963).
110. *Nesbitt P.*, *Robertson J. S. M.*, англ. пат. 816892 (1959).
111. *Moell H.*, *Soenksen H.*, пат. ФРГ 1112059 (1960).
112. *Moell H.*, *Kreyer A.*, *Soenksen H.*, пат. ФРГ 1126855 (1962).
113. *Moell H.*, *Kreyer A.*, *Soenksen H.*, пат. ФРГ 1136999 (1962).
114. *Popp B.*, *Sherer O.*, *Wolfram H.*, *Steinmetz A.*, пат. ФРГ 1047192 (1958).
115. *Williston D. W.*, бельг. пат. 619788 (1962).
116. *Scherer O.*, *Wetzel W.*, пат. ФРГ 1175661 (1964).
117. *Ham G. E.*, пат. США 2949483 (1960).
118. *Wise R. H.*, *Meyer D. H.*, пат. США 3102137 (1963).
119. *Tate C. W.*, пат. США 3047621 (1962).
120. *Hensley A. L., Jr.*, *Towle P. H.*, пат. США 3344177 (1967).
121. *Towle P. H.*, *Baldwin R. H.*, *Meyer D. H.*, in «Encyclopedia of Chemical Technology», 2nd ed., Vol. 15, R.E. Kirk, D. F. Othmer, Eds., Interscience, N. Y., 1968, p. 444.
122. *Toland W. G., Jr., et al.*, J. Am. Chem. Soc., **80**, 5423 (1958).
123. *Dean C.*, Chemical Economics Handbook, 667, 5020A (1966).
124. Англ. пат. 951279 (1964).
125. *Hines P. R.*, *Taylor R. П.*, пат. США 3036123 (1962).
126. Англ. пат. 970781 (1964).
127. *Фрейдлин Х. Н.*, *Давыдов В. Н.*, ЖПХ, 35, 2520 (1962).
128. *O'Brien J. P.*, пат. США 2897232 (1959).
129. *Spiller C. A., Jr.*, *Malo R. V.*, пат. США 3029278 (1962).
130. *Bowman W. H.*, пат. США 3244744 (1966).
131. *Hetzel S. J.*, пат. США 3043869 (1962).
132. *Knobloch J. O.*, *Meyer D. H.*, пат. США 3059025 (1962).
133. *Smith D.*, Chem. Ind. (London), **1953**, 244.
134. *Фрейдлин Х. Н.*, *Давыдов В. Н.*, ЖПХ, 35, 1150 (1962).
135. *Baldwin R. H.*, *Spiller C. A.*, пат. США 3082250 (1963).
136. *Gorsick R. D.*, пат. США 3109017 (1963).
137. *Hagemeyer H. J.*, пат. США 2921089 (1960).
138. *Mills R. H.*, *Weinkauff O. J.*, пат. США 3148200 (1964).
139. *Crocker H. P.*, *Kay R. W.*, англ. пат. 917568 (1963).
140. *Yoneda S.*, *Yoshida Z.*, *Fukin K.*, Kôgyô Kâgakû Zasshi, **69**, 641 (1966).
141. *Toney G. P.*, *Goins R. H.*, пат. США 3053884 (1959).
142. *Staab H. A.*, пат. ФРГ 1111186 (1959).
143. *Hughes V. L. et al.*, пат. США 2903477 (1959).
144. Англ. пат. 879799 (1961).
145. *Kaldafelis C. D.*, *Meyer D. H.*, пат. США 3022333 (1962).
146. Англ. пат. 1011660 (1965).
147. Бельг. пат. 636545 (1964).
148. *Katzchmann E.*, пат. ФРГ 1091556 (1960).
149. *Barie W. P., Jr.*, *Franke N. W.*, *Whitaker A. C.*, пат. США 3332983 (1967).
150. *Werber F. X.*, пат. ФРГ 1083265 (1956).
151. *Werber F. X.*, *Averill S. J.*, пат. США 3056817 (1962).
152. Франц. пат. 1367278 (1964).
153. *Novotny R. A.*, *Benning A.*, пат. ФРГ 1103334 (1961).

154. *Stresinka J. et al.*, чехослов. пат. 93689 (1960).
155. *Stresinka J., Ciha M.*, чехослов. пат. 104664 (1962).
156. *Baker M. A., Friedman R. L., Raab W. J.*, франц. пат. 1365733 (1964).
157. Англ. пат. 1058242 (1967).
158. *Goggans J. R., Copenhauer J. E.*, J. Am. Chem. Soc., **61**, 2909 (1939).
159. *Кенион Дж.*, «Синтезы органических препаратов», сб. 4, ИЛ, М., 1953, стр. 330.
160. *Raether L. O., Gamrath H. R.*, Adv. Chem., **48**, 66 (1965).
161. *Eckey E. W.*, in «Encyclopedia of Chemical Technology», Vol. 5, R. E. Kirk, D. F. Othmer, Eds., Interscience, New York, 1950, p. 797.
162. *Colnen A.*, Adv. Chem., **48**, 76 (1965).
163. *Артемов А. А. и др.*, Хим. пром., **1960**, 627.
164. *Hallar G.*, J. Chem. Soc., **1965**, 5770.
165. Бельг. пат. 634031 (1963).
166. *Katzschmann E.*, пат. США 2937197 (1960).
167. Бельг. пат. 633878 (1963).
168. *Girantet A. et al.*, франц. пат. 1449727 (1966).
169. *Yoda K. et al.*, Kôgyô Kâgakû Zasshi, **67**, 909 (1964).
170. *Torraca G., Turriziani R.*, Chim. Ind. (Milan), 44, 483 (1962).
171. Голланд. заявка 6504627 (1965).
172. Голланд. заявка 6513513 (1966).
173. Голланд. заявка 6513493 (1966).
174. *Inone R. et al.*, японск. пат. 18353 (1967).
175. *Katzschmann E.*, пат. ФРГ 1117560 (1967).
176. Англ. пат. 903099 (1962).
177. *Vilencie R.*, пат. ФРГ 1168888 (1964).
178. *Sebelist F. J., Weir R. H.*, пат. США 3057909 (1962).
179. *York O., Jr.*, пат. США 2906737 (1959).
180. *Roeser G. P.*, дополн. к франц. пат. 83866 (1964).
181. Голланд. заявка 6601077 (1966).
182. *Lafont P., Menand H.*, франц. пат. 1408874 (1965).
183. Англ. пат. 851029 (1960).
184. Бельг. пат. 660257 (1965).
185. Англ. пат. 915891 (1963).
186. *Vaitekunas A. A.*, пат. США 3037049 (1962).
187. *Mares F. et al.*, пат. ФРГ 1261497 (1968).
188. *Burns H. W., Slockett R. D.*, пат. США 3062862 (1962).
189. *Glogan R. C., Weir R. H.*, пат. США 3052711 (1960).
190. *Vaitekunas A. A., Weinreb H. C.*, пат. США 3101366 (1963).
191. Франц. пат. 1355290 (1964).
192. Голланд. заявка 6413334 (1965).
193. *Kolb K. E.*, пат. США 2901505 (1959).
194. Бельг. пат. 616238 (1962).
195. Голланд. заявка 6506220 (1965)
196. *Vaitekunas A. A.*, пат. США 3037049 (1962).
197. *Robinson B.*, J. Chem. Soc., **1963**, 2417.
198. *Schaefer F. C., Peters G. A.*, J. Org. Chem., **26**, 412 (1961).
199. *Gossen E. J.*, англ. пат. 800875 (1958).
200. Франц. пат. 1365841 (1964).
201. *Tsutsumi T.*, пат. США 3378577 (1968).
202. Англ. пат. 878269 (1959).
203. *Fenske M.*, пат. США 3036111 (1962).
204. Франц. пат. 1401427 (1964).
205. Голланд. заявка 6602422 (1966).
206. Англ. пат. 844033 (1960).
207. *Scherf K.*, пат. ФРГ 1119250 (1959).
208. *Meyer D. H., Garvey M. M.*, пат. США 3076018 (1963).
209. *Rose N. C.*, J. Chem. Educ., 44, 283 (1967).
210. *Сёренсон У. Р., Кемпбел Т. У.*, Препаративные методы химии полимеров, ИЛ, М., 1963.
211. *Kyrides L. P.*, J. Am. Chem. Soc., **59**, 207 (1937).
212. Англ. пат. 942621 (1963).
213. *Mory R., Stocklin E., Schmid M.*, пат. ФРГ 1026750 (1958).
214. *Hlynsky A.*, англ. пат. 949574 (1964).
215. *Zinn E. et al.*, англ. пат. 946491 (1964).
216. *Christopher F. J. et al.*, пат. США 3318950 (1967).
217. *Brotherton T. K.*, пат. США 3337622 (1967).
218. *Etherington R. W., Jr., Brill W. F.*, пат. США 3274242 (1966).
219. Бельг. пат. 630675 (1963).
220. *Маличенко Б. Ф.*, ЖПХ, **40**, 1385 (1967).
221. *Katzschmann E.*, пат. ФРГ 1130432 (1962).

222. *Reichel I., Schonberger E.*, Acad. Rep. Pop. Rom., Baza Cercet. Stünt Timisoara, Studii Cercet. Stünt. Chim., **6**, 81 (1959).
223. *Отт Э.*, «Синтезы органических препаратов», сб. 2, ИЛ, М., 1949, стр. 547.
224. *Work T. S.*, J. Chem. Soc., **1940**, 1315.
225. *Stephens C. W.*, J. Polymer Sci., **40**, 359 (1959).
226. *Кирсанов А. В., Кирсанова Н. Г.*, ЖОХ, **29**, 1774 (1959).
227. *Шестов А. П., Асипова Н. А.*, ЖОХ, **29**, 59 (1959).
228. *Feldman J.*, Helv. Chim. Acta, **14**, 751 (1931).
229. *Dean R. E., White E. N., McNeil D.*, J. Appl. Chem., **3**, 473 (1953).
230. *O'Connor W. F., Mariconi E. J.*, J. Am. Chem. Soc., **73**, 4044 (1951).
231. *Kato S., Shioda H.*, Yûki Gôsei Kagaku Kyokai Shi, **15**, 637 (1957).
232. *Глузман Л. Д. и др.*, Сб. научных трудов научно-исслед. углехим. инст., № 13, 144 (1962).
233. Англ. пат. 853369 (1960).
234. *Русянова Н. Д., Гордеева З. К., Беляева Г. Ф.*, Пласт. массы, **1960**, № 5, 43.
235. *Copeland P. G., Dean R. F., NcNeil D.*, J. Chem. Soc., **1961**, 1232.
236. *Callighan R. H., Hawthorne J. O.*, пат. США 3118934 (1964).
237. *Callighan R. H.*, пат. США 3007963.
238. *Greco N. P.*, пат. США 3291825 (1966).
239. *Copeland P. G.*, англ. пат. 1007012 (1965).
240. *Лебедев А. К., Шабров В. П.*, авт. свид. СССР 189829 (1966).
241. *Русянова Н. Д., Кокшаров В. Г.*, Каталитические реакции в жидкой фазе, АН Казахской ССР, Казахстанский Гос. университет, Казахстанское республ. правление Менделеевского общества, труды Всесоюзной конференции, Алма-Ата, **1962**, 433.
242. *Кулев Л. П. и др.*, Изв. Томского политехн. института, **111**, 26 (1961).
243. *Кулев Л. П., Гирева Р. Н., Степнова Г. М.*, ЖОХ, **32**, 2812 (1962).
244. *Kabaivanov V., Natov N., Georgieva M.*, God. Khim. Tekhnol. Inst., **5**, 147 (1958).
245. *Shioda H., Kato S.*, Yuki Gosei Kagaku Kyokai Shi, **18**, 263 (1960).
246. *Hauptman H., Walter W., Marino C.*, J. Am. Chem. Soc., **80**, 5832 (1958).
247. *DePree D. O.*, пат. США 3108135 (1963).
248. *Дашевский М. М., Шамис Е. М.*, Укр. хим. ж., **30**, 938 (1964).
249. *Голивец Г. И.*, Научн. записки Одесск. политехн. института, **50**, 88 (1963).
250. *Slocombe R. J., Hardy E. E.*, J. Am. Chem. Soc., **72**, 3312 (1950).
251. *Caldwell J. R.*, пат. США 2673218 (1954).
252. *Caldwell J. R.*, пат. США 2614120 (1952).
253. *Adamek M., Novak J.*, Sb. ved. Proci, Vys. Skola Chem-Technol. Pardubice, **1960**(2), 87; C. A., **55**, 22205i (1961).
254. *Buehler C. H., Masters J. E.*, J. Org. Chem., **4**, 262 (1939).
255. *Szmant H. H., Palopali F. P.*, J. Am. Chem. Soc., **72**, 1757 (1950).
256. *Suld G.*, Chem. Eng. News, **40**(39), 68 (1962).
257. *Obing V. G.*, Erdol. Kohle Petrochem., **21**(2), 81 (1968).
258. *Straley J., Wayman C.*, пат. США 2578759 (1951).
259. *Реке Б., Ширп X.*, «Синтезы органических препаратов», сб. 12, «Мир», М., 1964, стр. 97.
260. *Baker R. S., Saffer A.*, пат. США 2963508, 2963509 (1958).
261. *Saffer A., Baker R. S.*, пат. США 2833816 (1955).
262. *Friedman L.*, in «Organic Synthesis», Vol. 43, McKusick B. C., Ed., Wiley, New York, 1960, p. 80.
263. *Hopff H., Krieger A.*, Markomol. Chem., **47**, 93 (1961).
264. *Hasegarva M., Suzuki F.*, Kôgyô Kagaku Zasshi, **66**, 1230 (1963).
265. *Oyoma J.*, Hakko Kyokaishi, **19**, 340 (1961); японск. пат. 14394 (1963).
266. *Hodson P. H., Darlington W. H.*, J. Bacteriol., **88**, 803 (1964).
267. *Humphrey A. E., Kitai A., Cooney C. L.*, Hakko Kogaku Zasshi, **46**, 283 (1966).
268. *Blacke G., Depp E., Corson B. B.*, J. Org. Chem., **14**, 14 (1949).
269. *Henze M.*, Ber., **67**, 750 (1934).
270. *Graf R., Zettl F.*, J. Prakt. Chem., **147**, 188 (1936).
271. *Mathes W., Sanermilch W., Klein T.*, Chem. Ber., **86**, 584 (1953).
272. *Klosa J.*, Arch. Pharm., **288**, 426 (1955).
273. *Sundet S. A., Murphy W. A., Speck S. B.*, J. Polymer Sci., **40**, 389 (1959).
274. *Gilbert E. E.*, Sulfonation and Related Reactions, Interscience, New York, 1965, p. 69.
275. *Holleman A. F., Polak J. J.*, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, **29**, 416 (1910).
276. *Barth L., Senhofer C.*, Ber., **8**, 1477 (1875).
277. *Rahm J., Juracka F.*, Chem. Listy, **50**, 837 (1956).
278. *Сьютер С. М., Вестон А. В.*, «Органические реакции», т. 3, ИЛ, М., 1951, стр. 140.
279. *Engelhardt H., Latschinov P.*, Z. Chem., **1871**, 259.
280. *Stanley W. M., Adams R.*, J. Am. Chem. Soc., **52**, 4474 (1930).
281. *Atkinson E. et al.*, J. Chem. Soc., **67**, 1513 (1945).
282. *Veibel S.*, in «Treatise on Analytical Chemistry», Part II Vol. 13, I. M. Kolthoff and P. J. Elving, Eds. Interscience, New York—London, 1966, p. 223.

283. *Крешков А. П., Быкова Л. Н., Смолова Н. Т.*, Ж. аналит. химии, **19**, 144 (1964).
284. *Кондратов В. Н. и др.*, Ж. аналит. химии, **20**, 1297 (1965).
285. *Kreshkov A. P.*, Wiss. Z. Tech. Hochsch. Chem. Leuna-Merseburg, **6**(314), 255 (1964).
286. *Van Meurs N., Dahmen E.A.M.F.*, Anal. Chim. Acta, **19**, 64 (1958).
287. *Ratusky J.*, Chem. Ind. (London), **1962**, 1093.
288. *Бутина И. В., Плюснин В. Г., Шевченко Н. А.*, Ж. аналит. химии, **18**, 1203 (1963)
289. *Trackman H., Zucher R.*, Anal. Chem., **36**, 269 (1964).
290. *Magder J., Brill W. F.*, unpublished results.
291. *Klebe J. F.*, J. Am. Chem. Soc., **88**, 3390 (1966).
292. *Frankenfeld J. W.*, J. Chromatogr., **18**, 179 (1965).
293. *Kolesinska J., Urbanski T., Wielopolski A.*, Chem. Anal., **10**, 1107 (1965).
294. *Kolesinska J., Urbanski T., Wielopolski A.*, Chem. Anal., **11**, 473 (1966).
295. *Kulicka J. et al.*, Chem. Anal., **12**, 171 (1967).
296. *Камнева А. И., Панфилова Е. С.*, Зав. лаб., **29**, 666 (1963).
297. *Salbut D. et al.*, Chem. Anal., **10**, 1099 (1965).
298. *Saha N. C., Mitra G. D., Basu A. N.*, Indian J. Technol., **2**(11), 385 (1964).
299. *Salbut D. et al.*, Chem. Anal., **11**, 673 (1966).
300. *Calmanovici B.*, Rev. Chim., **17**, 374 (1966).
301. *Davies C., Hartley R. D., Lawson G.*, J. Chromatogr., **18**, 47 (1965).
302. *Fishiwick B.*, J. Chem. Soc., **1957**, 1196.
303. Англ. пат. 1000045 (1965).
304. *Gonzales-Sanchez F.*, Tetrahedron, **1**, 231 (1957).
305. *Bylicki A.*, Bull. Acad. Polon. Sci., **7**, 111 (1959).
306. *Hunter L.*, Chem. Ind. (London), **1953**, 155.
307. *Gonzales-Sanchez F.*, Spectrochim. Acta, **12**, 17 (1958).
308. *Katrilzky R., Lagowski J. M., Beard J. A.*, Spectrochim. Acta, **16**, 964 (1960).
309. *Williamson B., Rodebush W. H.*, J. Am. Chem. Soc., **63**, 3018 (1941).
310. *Holsinger J. H., Blankenship L. C., Pollansch M. J.*, Arch. Biochem. Biol. Phys., **1119**, 282 (1967).
311. *Kreuz J. A., Angelo R. J., Barth W. E.*, J. Polymer. Sci., **5**, 2961 (1967).
312. *Ono S., Nokaya J.*, J. Chem. Soc., Jap., **74**, 907 (1953).
313. *Pollock J., Stevens R.*, Eds., Dictionary of Organic Compounds, 4th Ed., Oxford University Press, New York, 1965.
314. *Mazzucato V., Foffani A.*, Ric. Sci., **26**, 2409 (1956).
315. *Hill R., Sublett R., Oshburn H.*, J. Chem. Eng. Data, **8**, 233 (1963).
316. *Loudon J. D.*, J. Chem. Soc., **1936**, 221.
317. *Martin H. H., Foster J. W.*, Arch. Mikrobiol., **31**, 171 (1958).

Список литературы к русскому изданию

318. *Салазкин С. Н., Калачев А. И., Коршак В. В., Виноградова С. В.*, рукопись депонирована в ВИНИТИ № 1064-75 от 14 апреля 1975 г., РЖХим, **1975**, 15Ж, 198.
319. *Underwood H. W., Jr., Kochmann E. L.*, J. Am. Chem. Soc., **46**, 2069 (1924).
320. Франц. пат. 820698 (1937); С. А., **32**, 3422 (1938).
321. Герм. пат. 708149 (1941); С. А., **37**, 2746 (1943).
322. Франц. пат. 820697 (1937); С. А., **32**, 3422 (1938).
323. *Rabjohn N.*, пат. США 2525723 (1950); С. А., **45**, 2023 (1951).
324. *Rabjohn N.*, J. Am. Chem. Soc., **76**, 5479 (1954).
325. Англ. пат. 643788 (1950).
326. *Салазкин С. Н.*, диссертация, МХТИ им. Д. И. Менделеева, М., 1965.
327. *Ott E.*, Ann., **392**, 275 (1912).
328. Герм. пат. 701953 (1940); С. А., **36**, 99 (1942).
329. *Underwood H. W., Jr., Kochmann E. L.*, J. Am. Chem. Soc., **45**, 3071 (1923).
330. *Коршак В. В., Виноградова С. В., Беляков В. М.*, Изв. АН СССР, ОХН, **1957**, 737.
331. *Korshak V. V., Vinogradova S. V., Vygodskii Ya. S.*, Rev. Macromol. Sci., **11**, 45 (1974).
332. *Виноградова С. В., Выгодский Я. С.*, Усп. хим., **42**, 1225 (1973).
333. *Limpricht H.*, Ann., **299**, 286 (1898).
334. *Brandenberger M., Schwarzenbach G.*, Helv. Chim. Acta, **20**, 1253 (1937).
335. *Коршак В. В., Виноградова С. В., Салазкин С. Н., Беридзе Л. А.*, рукопись депонирована в ВИНИТИ.
336. *Коршак В. В., Виноградова С. В., Салазкин С. Н.*, авт. свид. СССР 192791 (1967); Бюлл. изобр., № 6, 23 (1967).
337. *McMullen J.*, Am. Chem. Soc., **43**, 1965 (1921).
338. *Cullinane N. M., Chard S. J., Leyschon D. M.*, J. Chem. Soc., **1952**, 376.
339. *Беридзе Л. А.*, диссертация, ИНЭОС АН СССР, М., 1970.
340. *Виноградова С. В., Беридзе Л. А., Павлова Т. М., Салазкин С. Н., Коршак В. В.*, Высокомолек. соед., **Б13**, 681 (1971).

АРОМАТИЧЕСКИЕ ДИАМИНЫ

Дж. Престон, Х. Бах, Дж. Клементс
J. Preston, H. C. Bach and J. B. Clements,
Chemstrand Research Center, Inc., Durham, North Carolina

I. ВВЕДЕНИЕ

Ароматические диамины являются особым классом органических соединений; история развития * этой области химии начинается с середины XIX в. Эти широко используемые и разнообразные соединения производятся в промышленности в большом масштабе для получения азокрасителей, кожи и таких важных промежуточных соединений, как, например, диизоцианаты. В табл. 7.1 приведены данные об объеме производства и фирменные названия некоторых наиболее важных ароматических диаминов.

Таблица 7.1

ОБЪЕМ ПРОИЗВОДСТВА АРОМАТИЧЕСКИХ ДИАМИНОВ

Диамин	Торговая марка	Объем годового производства, т
о-Фенилендиамин	Orthamine	54
м-Фенилендиамин		376,2
п-Фенилендиамин	P. P. D., Ursol^R D	200,7
Бензидин (хлоргидрат и сульфат)		724,5
4,4'-Диаминодифенилметан	Topox	488,7
4,4'-Диаминодифенилоксид	Oxydianiline	Данные отсутствуют

В последние годы резко возросло использование диаминов такого типа для получения линейных ароматических полимеров — полиамидов и полиимидов. Растущий интерес к ароматическим диаминам как мономерам для получения линейных полимеров обусловлен наличием комплекса ценных свойств у высокомолекулярных соединений, содержащих только ароматические циклы. К этим свойствам относятся в первую очередь высокая термическая и термоокислительная устойчивость, намного превышающая достижимую для алифатических полиамидов, высокие температуры плавления и размягчения, а также высокие модули упругости при растяжении, обусловленные большей жесткостью цепей ароматических полимеров по сравнению с гибкими макромолекулами алифатических полимеров.

Известно практически неограниченное количество ароматических диаминов, однако в данной главе рассмотрены лишь те диамины, которые нашли применение для получения ароматических полимеров, производимых или предлагаемых к производству в промышленном масштабе, а именно: *о*-, *м*- и *п*-фенилендиамины [1], бензидин [2], 4,4'-диаминодифенилметан [3] **, 4,4'-диаминодифенилоксид и некоторые из так называемых «упорядоченных» ароматических диаминов. Диамины, не используемые непосредственно для синтеза полимеров и служащие лишь промежуточными продуктами для получения мономеров (например, диизоцианатов), в данной главе не рас-

* Из более чем 500 литературных источников, обработанных в процессе подготовки данной главы, в ней отражены лишь немногим более 100 работ.
** Работы [1—3] посвящены вопросам технологии перечисленных диаминов.

сматриваются. Некоторые характеристики изомерных фенилендиаминов, бензидина и диаминов с «мостиковыми» группами приведены в табл. 7.2 и 7.3 соответственно.

Таблица 7.2

НЕКОТОРЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФЕНИЛЕНДИАМИНОВ

Свойство	Показатели свойств изомеров фенилендиамина		
	орто	*мета*	*пара*
Т. пл., °С	99—101 (103—104)	62,8	139,7 (139—141)
Т. кип., °С/мм рт. ст.	256—258 (с разл.)/760 142—143/28	285,5/760 147/10 131,2/5	267/760
рK_a при 21 °С (H_2O)	4,47	4,48	6,08
Растворимость, г/100 г растворителя			
в воде	4,2 (35 °С) 733 (81 °С)	35,1 (25 °С)	3,8 (24 °С)
в спирте	Хорошо растворим	Хорошо растворим	Растворим
в диэтиловом эфире	Хорошо растворим	Хорошо растворим	Растворим
Дипольный момент в бензоле при 25 °С, Д	1,44	1,79	1,56
Молекулярная диамагнитная восприимчивость	$71{,}98\cdot10^{-6}$	$70{,}53\cdot10^{-6}$	$70{,}28\cdot10^{-6}$
Потенциал ионизации, эВ	7,45	—	7,15 (1-й) 8,0 (2-й)
Теплота сгорания, ккал/моль	—	—	843

Таблица 7.3

НЕКОТОРЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БЕНЗИДИНА И БИФЕНИЛЕНДИАМИНОВ С МОСТИКОВЫМИ ГРУППАМИ

Свойство	Показатели свойств		
	бензидин	4,4′-диаминодифенилметан	4,4′-диаминодифенилоксид
Т. пл., °С	127,5—128,7	92—93 (93—94)	193—195
Т. кип., °С/мм рт. ст.	401,7/760 400/740	263/25 249/15 221/5	Возгоняется
рK_a при 21 °С (H_2O)		4,81	
Растворимость, г/100 г растворителя			
в ацетоне		273,0	15
в бензоле		9,0	Нерастворим
в диэтиловом эфире	2,2 (20 °С)	9,5	
в спирте	8 (20 °С)	143,0 (в метаноле)	
в воде	0,1 (12 °С) 1,0 (100° С)	0,1—0,14	Нерастворим
Дипольный момент, Д		1,94	
Молекулярная диамагнитная восприимчивость	$117{,}8\cdot10^{-6}$		

Некоторые из этих диаминов известны и давно используются в широких масштабах; однако в ряде случаев, например для 4,4′-диаминодифенилоксида, информация о процессах, используемых в их производстве, очень скудна. Это объясняется, вероятно, намерением фирм использовать данные процессы только в рамках собственного производства.

II. ОСНОВЫ ХИМИИ И СИНТЕЗ АРОМАТИЧЕСКИХ ДИАМИНОВ

Химия ароматических диаминов, рассматриваемых в данной главе, в основном аналогична химии ароматических аминов: наиболее важной реакцией является взаимодействие диаминов с азотистой кислотой [4,5]. Образующиеся при этом соли тетразония легко сочетаются с фенолами и аминами, в результате чего получается ряд азокрасителей, имеющих промышленное значение. Продуктам диазотирования различных диаминов посвящено значительное число легкодоступных публикаций, где рассмотрены механизм этих реакций и химия азокрасителей. Например, азокрасители на основе 4,4′-диаминодифенилметана детально освещены Курисом [3]. Использование диазотирования *о*-фенилендиамина для синтеза азокрасителей неприменимо вследствие образования бензтриазола при обработке *о*-фенилендиамина азотистой кислотой; эту реакцию можно рекомендовать в качестве препаративного метода получения таких гетероциклических соединений [6]:

$NaNO_2$, H^+

Другим важным классом реакций диаминов, рассматриваемых в данной главе, является взаимодействие их с дихлорангидридами и диизоцианатами. Эти реакции, приводящие к образованию линейных полимеров, обсуждены более детально в конце главы.

Для диаминов типичны также образование оснований Шиффа при взаимодействии с бензальдегидом; реакция с фосгеном, приводящая к получению промышленно важных изоцианатов [7]; алкилирование; ацилирование муравьиной кислотой, бензоилхлоридом, уксусной кислотой и уксусным ангидридом; реакции по ароматическим циклам — галогенирование, нитрование, сульфирование.

Химия *о*-фенилендиамина отличается от химии других рассматриваемых диаминов, что обусловлено соседством двух аминогрупп. В большинстве случаев вместо образования линейных производных происходит замыкание циклов с образованием таких гетероциклических соединений, как бензтриа-

зол [6], бензимидазолы, хиноксалины [8—10], 2-меркаптобензимидазолы [11] или бенздиазепины [12].

Синтез ароматических диаминов, детально рассматриваемый ниже, обычно включает реакцию восстановления нитрогрупп на разных стадиях получения этих продуктов. В настоящее время все большее распространение находит каталитическое гидрирование нитрогрупп, понемногу вытесняющее из промышленных процессов более старый метод восстановления железом в кислых средах. Имеются сообщения [13, 14] о синтезе *о*- и *п*-фенилендиаминов аммонолизом соответствующих дигалогенбензолов.

III. НЕКОТОРЫЕ ПРЕДСТАВИТЕЛИ АРОМАТИЧЕСКИХ ДИАМИНОВ

А. *о*-Фенилендиамин

1. СИНТЕЗ

о-Фенилендиамин, бесцветный кристаллический продукт, быстро окрашивающийся на воздухе, получают в промышленности теми же путями, что и в лабораторных условиях [15], т. е. восстановлением *о*-нитроанилина цинковой пылью и щелочью или сульфидом натрия [17, 18], а также обработкой *о*-дихлорбензола или *о*-хлоранилина водным аммиаком под давлением при 150 °С [19]. Мартином [15] приведены детальные условия восстановления *о*-нитроанилина цинком и гидроокисью натрия, приводящего к получению очищенного *о*-фенилендиамина с выходом 75—85%. Эта методика * была проверена Хартманом и Фирке [15].

В трехгорлую круглодонную колбу емкостью 1 л, снабженную мешалкой с жидкостным затвором и обратным холодильником, помещают 69 г (0,5 моля) *о*-нитроанилина **, 40 мл 20%-ного раствора гидроокиси натрия и 200 мл 95%-ного этанола. Смесь интенсивно перемешивают и нагревают на водяной бане до слабого кипения. Нагревание раствора прекращают и порциями по 10 г прибавляют к нему 130 г (2 г-ат) цинковой пыли с частотой, достаточной для поддержания кипения.

(Степень чистоты цинковой пыли должна быть не ниже 80%, а используемое количество эквивалентно 130 г 100%-ного продукта. Применение большого избытка цинковой пыли не привело к увеличению выхода.) Следует особенно обратить внимание на то, чтобы не прибавлять сразу много цинковой пыли, поскольку при этом реакция протекает слишком интенсивно. Следует заготовить ледяную баню и мокрые полотенца для охлаждения колбы в том случае, если реакция становится слишком бурной. Иногда реакция внезапно останавливается; при этом необходимо прибавить еще 10 мл 20%-ного раствора гидроокиси натрия, и реакция возобновляется вновь.

После завершения прибавления цинковой пыли смесь кипятят при перемешивании в течение 1 ч; окраска раствора меняется от темно-красной до почти бесцветной. Горячую смесь фильтруют; цинк переносят в колбу и экстрагируют двумя порциями по 150 мл горячего этанола. К объединенным фильтратам прибавляют 2—3 г гидросульфита натрия и концентрируют раствор в вакууме водоструйного насоса на паровой бане до объема 125—150 мл. После интенсивного охлаждения в бане из льда с солью выделившиеся желтые кристаллы собирают, промывают небольшим количеством ледяной воды и сушат в вакуум-эксикаторе. Выход сырого *о*-фенилендиамина, плавящегося при 97—100 °С, составляет 46—50 г (85—93% теоретического). Для получения более чистого продукта диамин растворяют в 150—

* Другая лабораторная методика приведена в работе [16].

** Синтез *о*-нитроанилина см. «Синтезы органических препаратов», сб. 1, ИЛ, М., 1946, стр. 291.

175 мл горячей воды, содержащей 1—2 г гидросульфита натрия, и обрабатывают активированным углем. После интенсивного охлаждения в бане из смеси соли со льдом, выделившиеся бесцветные кристаллы отфильтровывают и промывают 1—15 мл ледяной воды. Очищенный *о*-фенилендиамин весит 40—46 г (74—85% теоретического) и плавится при 99—100 °С.

Продукт можно также очистить вакуум-перегонкой в иеертной среде, однако, несмотря на то что полученный продукт почти чистый, перегонка сопровождается заметным разложением и вещество на воздухе быстро темнеет.

Дихлоргидрат диамина может быть получен и очищен в соответствии со следующей методикой [15].

Сырой *о*-фенилендиамин растворяют в смеси 90—100 мл концентрированной HCl (уд. вес 1,19) и 50—60 мл воды, содержащей 2—3 г $SnCl_2$. Горячий раствор обрабатывают активированным углем. К горячему бесцветному фильтрату прибавляют 150 мл концентрированной HCl и смесь интенсивно охлаждают в бане из льда с солью. Образовавшиеся бесцветные кристаллы отфильтровывают, промывают небольшим количеством холодной концентрированной HCl и сушат в вакуум-шкафу над гидроокисью натрия. Выход дихлоргидрата *о*-фенилендиамина 77—81 г (85—90% теоретического количества в расчете на исходный *о*-нитроанилин).

В патенте [20] описано каталитическое восстановление *о*-нитроанилина в присутствии Pd/C при 70—90 °С и давлении водорода 4,2 кг/см^2, приводящее к получению *о*-фенилендиамина примерно в тех же количествах.

Опубликована также методика синтеза *о*-фенилендиамина в крупном масштабе [21]. 4700 кг 24%-ного раствора сульфида натрия разбавляют в железном реакторе 1930 л воды до 17%-ного раствора. К этому раствору при температуре ниже 50 °С медленно прибавляют 581 кг *о*-нитроанилина в виде влажной пасты. Смесь нагревают в реакторе за 3 ч до 105 °С, а затем перемешивают при этой температуре в течение 5 ч. После охлаждения до 10 °С и перемешивания в течение 12 ч кристаллический *о*-фенилендиамин отфильтровывают. Выход продукта 83,5% теоретического.

2. АНАЛИЗ

Для анализа *о*-фенилендиамина были использованы газохроматографический и полярографический методы. Брайан [22] сообщил о быстром газохроматографическом методе определения всех изомерных фенилендиаминов с отклонением менее 1%.

Крешков [23, 24] разработал потенциометрический метод количественного определения диаминов в неводных растворителях и применил его для анализа *о*-фенилендиамина. Марк [25] использовал полярографический метод для определения следов *о*-фенилендиамина в присутствии избытка (вплоть до десятикратного) *м*- и/или *п*-изомеров. Он предположил, что этот метод может быть применен для количественного определения *о*-фенилендиамина в присутствии других изомеров.

3. ТОКСИЧНОСТЬ

о-Фенилендиамин является токсичным веществом, хотя и в меньшей степени, чем *п*-фенилендиамин. Он вызывает также раздражение кожи. Минимальная летальная доза при подкожном введении составляет для крыс 600 мг/кг.

При работе с *о*-фенилендиамином следует избегать попадания его на кожу; особенное внимание необходимо обратить на предотвращение вдыхания пыли или паров *о*-фенилендиамина.

Б. *м*-Фенилендиамин

1. СИНТЕЗ

м-Фенилендиамин, бесцветный кристаллический продукт, быстро окрашивающийся на воздухе, был получен в промышленном масштабе путем восстановления *м*-динитробензола железом и соляной кислотой [13, 26], однако в настоящее время большее распространение получил метод непрерывного жидкофазного гидрирования *м*-динитробензола при умеренных температурах [27, 28]. При каталитическом восстановлении полинитроароматических соединений [29] важно на всем протяжении реакции поддерживать очень низкую концентрацию невосстановленных полинитроароматических соединений и вести процесс при интенсивном перемешивании. Эти меры предосторожности направлены на предотвращение возможных взрывов. Предпочтительным катализатором восстановления является Pd/C, который из-за пирофорности предпочитают хранить и использовать в виде водной взвеси. В качестве катализатора гидрирования используют также никель Ренея [30]. Ниже приведена методика * восстановления *м*-динитробензола железом в присутствии соляной кислоты по Бешану [21].

Смесь 1,5 л воды, 400 г тонких железных стружек и 20 мл концентрированной соляной кислоты нагревают в реакторе, снабженном мощной мешалкой, не менее 5 мин до кипения. К кипящей смеси в течение 40 мин отдельными порциями по 2 г прибавляют *м*-динитробензол, добавляя следующую порцию только после полного восстановления предыдущей.

При завершении восстановления пробный образец дает бесцветный фильтрат. После добавления *м*-динитробензола реакционную смесь кипятят в течение нескольких минут, поддерживая ее объем постоянным за счет прибавления воды. Для удаления растворимых солей железа реакционную смесь подщелачивают (по лакмусу) добавлением примерно 10 г кальцинированного карбоната натрия с последующим кипячением в течение нескольких минут и фильтрованием. Чистый *м*-фенилендиамин получают вакуум-перегонкой, либо кристаллизацией при 0 °С.

Для получения *м*-фенилендиамина был использован ряд других методов, но ни один из них, кроме непрерывного жидкофазного каталитического гидрирования, не нашел промышленного применения. Например, *м*-динитробензол восстанавливали электролитически, а в качестве исходных соединений для синтеза *м*-фенилендиамина использовали различные замещенные динитробензолы. Так, для восстановления 4-хлор-1,3-динитробензола, 4-бром-1,3-динитробензола, 2,4,6-трибром-1,3-динитробензола, 2,4-динитробензойной кислоты, 2,6-динитробензойной кислоты и 2,4-динитробензолсульфокислоты до *м*-фенилендиамина применяли смеси металлов и кислот в различном сочетании. *м*-Фенилендиамин получали нагреванием резорцина с сульфатом аммония и водным аммиаком при 125—150 °С; с $CaCl_2$ и аммиаком при 280—300 °С или аммиаком над Al_2O_3 в газовой фазе при 420 °С. С хорошим выходом *м*-фенилендиамин образуется при восстановлении *м*-динитробензола гидразином в присутствии Pd/C в качестве катализатора [30, 31]. Источником водорода могут быть частично восстановленные ароматические соединения; так, циклогексен был успешно использован для восстановления *м*-динитробензола в *м*-фенилендиамин [32]. Источником водорода, применяющегося для восстановления *м*-динитробензола в *м*-фенилендиамин, является также смесь боргидрида натрия с палладием на углероде [33].

---

* Методика для получения в лабораторных условиях небольших количеств *м*-фенилендиамина восстановлением *м*-динитробензола оловом описана Фогелем [16].

2. ОЧИСТКА

Обработка коммерческого *м*-фенилендиамина в водном растворе солями тяжелых металлов типа $NiCl_2$ или хроматами щелочных металлов типа бихромата натрия при 80 °С, сопровождающаяся удалением воды и вакуум-перегонкой остатка, приводит к получению чистого *м*-фенилендиамина, устойчивого к действию света, тепла и воздуха [34]. Другая процедура очистки рекомендует пропускание расплавленного технического *м*-фенилендиамина со скоростью около 100 г/ч через слой силикагеля толщиной 5 см при 120 °С; при этом получается лучше хранящийся и более светостойкий продукт [35]. Чаще диамин очищают перегонкой в вакууме над цинковой пылью.

3. АНАЛИЗ

Газохроматографический метод Брайана [22] и потенциометрический метод Крешкова [23, 24], разработанные для анализа *о*-фенилендиамина, пригодны и для анализа *м*-фенилендиамина. Полярографический метод Марка [25] неприменим для определения *м*-фенилендиамина. Фирма Allied Chemical Corporation [36] разработала метод титрования с использованием стандартного раствора бензолдиазонийхлорида.

4. ТОКСИЧНОСТЬ

м-Фенилендиамин — высокотоксичное вещество, вызывающее при приеме его внутрь серьезные повреждения печени. Минимальная летальная доза при пероральном приеме составляет для кроликов и кошек 300 мг/кг. В отличие от *п*-изомера *м*-фенилендиамин, видимо, не оказывает раздражающего действия на кожу и не является астматическим аллергеном. Следует избегать какого-либо контакта с пылью или парами этого диамина.

В. *п*-Фенилендиамин

1. СИНТЕЗ

п-Фенилендиамин—также бесцветный кристаллический продукт, темнеющий на воздухе. В промышленности его получают восстановлением *п*-нитроанилина, продукта аммонолиза *п*-хлорнитробензола, железом и соляной кислотой. Описан [13] способ восстановления *п*-нитроанилина железом (порошок) и соляной кислотой в деревянных чанах, позволяющий получать большие количества *п*-фенилендиамина; другой способ [37] предполагает использование серной кислоты, перегретого пара и специальной проточной аппаратуры, что приводит к образованию продукта высокой степени чистоты. Каталитическое восстановление водородом не описано, однако можно предположить, что процесс, рекомендованный для полинитроароматических соединений, можно использовать и для синтеза *п*-фенилендиамина.

В небольших количествах *п*-фенилендиамин можно получать из *п*-нитроанилина по следующей методике [13].

300 ч. *п*-нитроанилина перемешивают со 100 ч. 20%-ного аммиака, 10 ч. серы и 10 ч. восстановленного железа в течение 5 ч при 180 °С и давлении водорода 120 атм. Для поддержания начального давления подают свежие порции водорода. Продуктом реакции является *п*-фенилендиамин, содержащий следы исходного *п*-нитроанилина.

Ниже приведена методика получения *п*-фенилендиамина в больших количествах [13].

1. Восстановление. Для этой операции используют большой деревянный чан. Загруженные вещества перемешивают с помощью стального

вала, снабженного двумя или более рядами скребков. Для интенсивного перемешивания больших количеств исходных веществ необходимо применять мощный мотор. Для осуществления процесса нужны два чана: в одном приготовляют новую порцию, тогда как во втором восстановленную порцию переносят к фильтру.

Операция начинается с закачивания в чан воды от предыдущих загрузок в количестве, достаточном для покрытия скребков мешалки, затем запускают мешалку со скоростью перемешивания 40 об/мин, после чего в чан медленно прибавляют 450 кг железных стружек, а затем 45 кг соляной кислоты удельного веса 1,62. Смесь перемешивают и нагревают до полного травления железа и образования пасты $FeCl_2$, немедленно и заметно реагирующей при внесении в слабый раствор сульфида натрия. К смеси прибавляют сухой или влажный *п*-нитроанилин отдельными порциями примерно по 22,5 кг за каждую загрузку. После прибавления новой порции нитропродукта должно пройти достаточное время, чтобы можно было убедиться в наличии в смеси $FeCl_2$; следует отметить, что проба на растворимое железо становится неэффективной сразу после добавления нитросоединения. Чтобы реакция шла со вспениванием, реакционную массу необходимо подогревать. Найдено, что наилучшие результаты достигаются при соотношении железа и *п*-нитроанилина, равном 1,2 кг : 1,0 кг (молярное соотношение 3 : 1), хотя возможно (как в случае получения анилина) несколько уменьшить это соотношение. Перед концом загрузки вводится остаток железа, необходимого для восстановления. Так, при загрузке в чан 338 кг *п*-нитроанилина из общего количества 540 кг в чан прибавляют около 225 кг чистого железа. Загрузка нитросоединения в реактор занимает примерно 12 ч.

По мере протекания процесса реакция замедляется и для завершения восстановления в смесь необходимо вводить пар. Проба на растворимое железо становится менее показательной. До тех пор пока в смеси содержится *п*-нитроанилин, проба на фильтровальной бумаге дает желтое пятно; *п*-фенилендиамин на фильтровальной бумаге образует пурпурное пятно со светлым кольцом вокруг него. Для того чтобы убедиться в окончании процесса восстановления, рекомендуется анализировать пробу на растворимое железо сульфидом натрия. Если восстановление проводить не при температуре кипения смеси, то образуются промежуточные азо- и гидроазосоединения, восстановление которых протекает труднее, вследствие чего уменьшается выход продукта.

2. Фильтрование восстановленного продукта. Во избежание окисления раствора *п*-фенилендиамина не рекомендуется нейтрализовывать продукт до начала фильтрации. Для нейтрализации используют избыток кальцинированной соды, проверяя щелочность среды фенолфталеином. Для осаждения растворимых солей железа и во избежание последующего окисления прибавляют 0,9 кг бисульфита натрия и 1,35 кг сульфида натрия.

Остаточный железный шлам отделяют от раствора *п*-фенилендиамина на большом рамном пресс-фильтре. Фильтр снабжен насосом для нагнетания продукта из чанов, линиями подачи воздуха и воды, а также эжектором для подачи горячей воды в процессе промывки. Вначале фильтр обогревают паром, а затем вводят в действие нагнетающий насос. Фильтрат проверяют на полноту восстановления и прозрачность. Пятно на фильтровальной бумаге должно быть светло-пурпурным без следов желтизны. Наличие синего оттенка указывает на образование индулинов, основных азиновых красителей.

На фильтре продукт промывают водой, использовавшейся в предыдущих загрузках. Через фильтр жидкость попадает в одну из двух емкостей для хранения, помещенных ниже пресса таким образом, что фильтрат стекает в них под действием собственного веса. В фильтр вводят горячую

воду и фильтрат направляется в большую емкость. Для компенсации потерь воды используются значительные добавки горячей воды. Затем осадок на фильтре продувают воздухом до получения сухого отжатого продукта, который ссыпают в противень, расположенный внизу, и убирают, регулярно анализируя на содержание в нем аминогрупп.

3. Дегидратация раствора диамина. Фильтрат из пресса является разбавленным раствором *п*-фенилендиамина, содержащим небольшое количество окиси железа в виде суспензии. Поскольку теоретически из 540 кг *п*-нитроанилина может быть получено 420 кг *п*-фенилендиамина, а во время восстановления используется 4000—4500 кг воды, очевидно, в хранилища поступает 10%-ный раствор *п*-фенилендиамина. Несмотря на то что растворы такой концентрации можно направлять непосредственно в выпарной аппарат, более экономичным с точки зрения как выхода продукта, так и расхода пара является предварительное концентрирование раствора. Для окончательной дегидратации используют двухступенчатые вертикальные испарители и пленочные испарители. В верхней части выпарного аппарата, соединенного с трубчатым теплообменником, расположен вертикальный стальной кожух диаметром 60 см и высотой 120 см, заполненный соответствующим материалом для предотвращения уноса. Смотровое стекло в нижней части теплообменника позволяет оператору следить за конденсатом, который может быть лишь слегка окрашен, в противном случае имеет место потеря *п*-фенилендиамина. После отгонки основного количества воды давление пара в рубашке уменьшают от 6,75 до 2,25 кг/см^2, а через 1 ч подачу пара прекращают вообще. Если продукт в выпарном аппарате перемешивать в течение еще 1 ч, его можно уже выгружать, однако каждый раз следует брать пробу и анализировать ее на влажность. Сырой продукт должен быть окрашен в черный цвет с пурпурным оттенком; серый оттенок указывает на наличие в продукте влаги. При содержании в неочищенном продукте 1% воды трудно получить хороший *п*-фенилендиамин.

Продукт из выпарного аппарата выгружают в большие стальные бидоны и после взвешивания определяют выход неочищенного *п*-фенилендиамина. Через определенные промежутки времени его рекомендуется анализировать на содержание солей и железа; это позволяет получать ценную информацию о ходе процесса. Из каждых 45 кг *п*-нитроанилина при восстановлении получают 36,9 кг технического *п*-фенилендиамина.

4. Вакуум-перегонка технического *п*-фенилендиамина. Железный куб, вмещающий 450 кг сырого *п*-фенилендиамина, помещают на каменную кладку со сводом под ней. Куб нагревается за счет теплоты, выделяющейся при сгорании газа или мазута. Температура продукта в кубе в оптимальных условиях составляет 230—250 °С, а температура паров на выходе из куба 180—190 °С. Для получения кристаллического продукта хорошего качества вакуум-перегонку ведут с использованием эффективного вакуум-насоса. Кристаллизационные ковши, в которых конденсируются пары из куба, помещают в охлаждаемые водой формы. После окончания каждого цикла ковши охлаждают в течение нескольких часов, а затем разгружают. Поскольку перегнанный продукт очень долго не застывает, перед дроблением его необходимо охлаждать в течение 36 ч. При преждевременном измельчении получают более темный продукт.

Из влажного продукта получается *п*-фенилендиамин низкого качества. Если конечный продукт красного цвета, следовательно, исходный продукт был влажным или содержал примеси кислоты.

Выход продукта, полученного в результате вышеописанного процесса, составляет примерно 90% теоретического, иными словами, из 45 кг *п*-нитроанилина получают 31,5 кг *п*-фенилендиамина. Ниже приведены потери продукта на каждой стадии процесса

Процесс	Потери, %
Восстановление	3
Фильтрование	1,5
Дегидратация	1,5
Перегонка	3
Итого:	9

Для получения *п*-фенилендиамина был использован и ряд других методов, но ни один из них не получил промышленного применения. Давно известен разработанный немецкими исследователями метод синтеза *п*-фенилендиамина путем восстановления 4-аминоазобензола в количестве 6,7 кг цинком и соляной кислотой [38]. В этой методике используется предварительно полученный 4-аминоазобензол, однако позднее был разработан способ получения *п*-фенилендиамина диазотированием анилина с последующим сочетанием соли диазония с анилином и немедленным восстановлением железом и гидроокисью натрия. Диамин очищают перегонкой в вакууме. Описано [39] электролитическое восстановление *п*-нитроанилина. Кроме того, для восстановления *п*-нитроанилина в *п*-фенилендиамин использован боргидрид натрия в сочетании с палладизированным активированным углем [32].

2. АНАЛИЗ

Все сказанное относительно анализа *м*-фенилендиамина применимо к анализу *п*-фенилендиамина. Для анализа *п*-фенилендиамина могут быть использованы газохроматографический метод Брайана [22] и метод потенциометрического титрования Крешкова [23, 24, 40].

3. ТОКСИЧНОСТЬ

Среди диаминов, рассматриваемых в этой главе, *п*-фенилендиамин наиболее токсичен. Он вызывает сильное раздражение кожи, астматические явления и другие поражения дыхательных органов у работников промышленности красителей. *п*-Фенилендиамин поражает печень. Следует обратить особое внимание на предотвращение контактов с его парами, пылью или кристаллами.

Г. Бензидин

1. СИНТЕЗ

Бензидин (4,4′-диаминодифенил) — бесцветный кристаллический продукт, темнеющий на воздухе,— известен в химической литературе более 120 лет [2] *. Единственным методом синтеза бензидина, нашедшим практическое применение, является хорошо известная бензидиновая перегруппировка. Поскольку нитробензол, исходный продукт для данной перегруппировки, является относительно дешевым веществом, бензидин можно получать в больших масштабах, обычно в виде его солянокислых или сернокислых солей. Свободное основание выделяют из этих солей обработкой слабыми неорганическими основаниями типа карбоната натрия.

Бензидин был синтезирован также взаимодействием 4,4′-дихлордифенила с аммиаком под давлением, однако из-за малой доступности исходного сырья этот способ не находит широкого применения.

Бензидиновая перегруппировка является последовательным двухстадийным процессом с восстановлением нитробензола на первой стадии до

* В работе [2] читатель найдет ряд статей, касающихся бензидина, и особенно послевоенные отчеты британской и американской исследовательских групп о производственных процессах, используемых во время второй мировой войны фирмой I. G. Farbenindustrie.

гидразобензола, который на второй стадии перегруппировывается в бензидин *. Первую стадию процесса обычно осуществляют в основной среде; вторая стадия — собственно бензидиновая перегруппировка — осуществляется в кислой среде, что и определяет выделение в результате процесса кислых солей бензидина.

$$C_6H_5-NO_2 \xrightarrow{(H)} [C_6H_5-N=N-C_6H_5] \xrightarrow{(H)}$$

нитробензол — азобензол

$$\rightarrow C_6H_5-NH-NH-C_6H_5 \xrightarrow{\text{кислота}} NH_2-C_6H_4-C_6H_4-NH_2\cdot\text{Кислота}$$

гидразобензол — бензидин

Восстановление нитробензола в гидразобензол протекает через промежуточную стадию восстановления с образованием азобензола; одно время на заводе Леверкузена (фирма I. G. Farbenindustrie) восстановление нитробензола в гидразобензол проводили в две стадии [2]. В применяемых в настоящее время процессах получения гидразобензола в качестве восстановителей используют цинк и щелочь [2] или железо и воду [2, 42]. Гидразобензол образуется также в результате электрохимического восстановления [2] или восстановления в щелочной среде в присутствии благородных металлов в качестве катализаторов [2]. Перегруппировка гидразобензола в бензидин осуществляется в разбавленной соляной (или серной) кислоте и приводит непосредственно к получению его дихлоргидрата (или сульфата).

В настоящее время в США нитробензол восстанавливают цинком; восстановление железом более экономично, но осуществление процесса в промышленных масштабах связано с рядом трудностей [2]. Описанный ниже процесс позволяет преодолеть обычные трудности путем использования железного порошка, подготовленного специальным образом [42].

В реакторе, заполненном азотом, 100 ч. нитробензола перемешивают с 50 ч. железа, полученного восстановлением окиси железа водородом или термическим разложением карбонила железа. Смесь нагревают до 90 °С, после чего постепенно вводят 80 ч. 60%-ной каустической соды, поддерживая при этом температуру на уровне 100 °С. Реакционную массу хорошо перемешивают и по окончании образования азоксибензола (что видно по температуре застывания смеси) прибавляют к ней пасту из 16 ч. железа и 40 ч. 60%-ной каустической соды. Продолжают перемешивание при той же температуре до завершения образования азобензола. К смеси вновь прибавляют 16 ч. железа и 40 ч. каустической соды. Массу выдерживают в жидком состоянии, повышая температуру реакции примерно до 130 °С и выдерживая ее на этом уровне до завершения процесса. После окончания восстановления сырой гидразобензол отделяют от окиси железа и каустической соды. Для превращения в бензидин его перемешивают в течение нескольких часов на холоду с соляной кислотой удельного веса 1,20. Затем для растворения бензидина массу нагревают до 80 °С. Горячий раствор отфильтровывают и осаждают сернокислый бензидин добавлением к раствору серной кислоты. Сернокислый бензидин отфильтровывают и промывают; свободное основание получают с хорошим выходом путем обработки соли аммиаком.

2. ОЧИСТКА

Бензидин обычно очищают через его ограниченно растворимый сульфат с последующей регенерацией свободного основания. Бензидин очищают также перегонкой в вакууме.

* Методика синтеза в лабораторных условиях, основанная на указанной перегруппировке, приведена в [16].

3. АНАЛИЗ

Потенциометрическое титрование диаминов, разработанное Крешковым и упомянутое ранее в связи с анализом фенилендиаминов, может быть использовано и для анализа бензидина [40]. Как и в случае других диаминов, лучшим неводным растворителем является смесь хлороформа с ацетонитрилом (4 : 1); в этой среде две аминогруппы бензидина могут быть оттитрованы раздельно.

4. ТОКСИЧНОСТЬ

В отличие от фенилендиаминов бензидин почти не вызывает образования метгемоглобина. Поэтому, хотя в результате его действия и развивается дерматит, по токсичности он уступает фенилендиаминам. Летальная доза для собак составляет 400 мг/кг. Однако есть предположения, что бензидин является канцерогенным веществом, вызывающим опухоль мочевого пузыря.

Следует избегать любого контакта с порошком или парами бензидина. При обращении с этим диамином необходимо пользоваться защитной одеждой и респираторами.

Д. 4,4′-Диаминодифенилметан

1. СИНТЕЗ

4,4′-Диаминодифенилметан, называемый также *n,n′*-метилендианилином или 4,4′-метилендианилином, получается в промышленности конденсацией анилина с формальдегидом в присутствии каталитических количеств сильных кислот.

Описано получение 4,4′-диаминодифенилметана в количествах чуть более 1 кг с выходом 98% при использовании в качестве катализатора соляной кислоты [43]. Предложены различные варианты этого метода [44—50], но ни один из них не приводит к столь высоким выходам продукта. Получение 4,4′-диаминодифенилметана в промышленных условиях проводят по следующей методике [43].

К 2280 ч. анилина прибавляют 32,5 ч. 28%-ной соляной кислоты. Затем при перемешивании вводят 700 ч. 30%-ного водного раствора формальдегида. При введении формальдегида температура возрастает от 20 до 28 °С. Смесь последовательно нагревают до кипения, отгоняют 616 ч. воды вместе со 101 ч. анилина и поднимают температуру до 130 °С. Эту температуру поддерживают в течение 8 ч, перемешивая реакционную смесь. Затем перегонкой в вакууме удаляют избыток анилина (1008 ч.) и *следы* воды (26 ч.). К концу перегонки температура достигает 170 °С при остаточном давлении 0,8 мм рт. ст. Выход 4,4′-диаминодифенилметана 1222 ч. (98,2% теоретического).

Для синтеза 4,4′-диаминодифенилметана был использован и ряд других методов, но ни один из них не имеет такого же значения, как конденсация формальдегида с анилином. Так, его получают восстановлением 4,4′-динитродифенилметана сначала фенилгидразином, а потом гидразином [51]. Указанное динитросоединение было также восстановлено цинком и соляной кислотой в одну стадию. 4,4′-Диаминодифенилметан можно синтезировать также конденсацией анилина с 4-аминобензиловым спиртом или *бис*-(4-аминобензил)сульфидом в кислой среде. Диамин образуется и при декарбоксилировании 4,4′-диаминодифенилуксусной кислоты хлористым водородом при 180—220 °С.

2. ОЧИСТКА

Согласно Демерсу и Финку [7], 4,4′-диаминодифенилметан может быть очищен фракционной перегонкой с последующим осаждением в виде хлоргидрата. Фракция, кипящая при 235—250 °С/8 мм рт. ст., превращается

в соль обработкой ее водной соляной кислотой при 75 °С в течение 16 ч; нерастворимую соль отфильтровывают при 30 °С и промывают. Свободный диамин регенерируют 50%-ным раствором гидроокиси натрия, фильтруют, промывают и сушат. Сообщается [7], что в таких условиях удается повысить температуру плавления диамина с 90 до >92 °С.

3. АНАЛИЗ

Для анализа 4,4'-диаминодифенилметана использованы инфракрасная спектроскопия и потенциометрическое титрование в неводных растворителях. Шеддель [52] предложил метод ИК-спектроскопии для анализа смесей анилина и 4,4'-диаминодифенилметана. Крешков [40] разработал потенциометрический метод анализа 4,4'-диаминодифенилметана титрованием его в смеси хлороформа и ацетонитрила стандартным раствором хлорной кислоты в метилэтилкетоне. На фирме Dow Chemical Company разработан потенциометрический метод титрования 4,4'-диаминодифенилметана хлорной кислотой в среде ледяной уксусной кислоты [53].

4. ТОКСИЧНОСТЬ

4,4'-Диаминодифенилметан обладает сравнительно высокой токсичностью при заглатывании. Он вызывает заметное раздражение кожи [54]. Отмечены случаи поражения печени и метгемоглобинемии (цианоза) у рабочих, соприкасающихся с большим количеством пыли этого продукта. Следует избегать попадания продукта на кожу и вдыхания его пыли.

Е. 4,4'-Диаминодифенилоксид

4,4'-Диаминодифенилоксид находит широкое применение в синтезе полимеров, что обусловлено повышенной гибкостью цепей полимеров с простыми эфирными связями. Так, отмечены улучшение удельной ударной вязкости эпоксидных смол и уменьшение хрупкости полиимидов, достигаемое за счет лишь незначительного уменьшения их термостойкости.

Данные об объеме промышленного производства 4,4'-диаминодифенилоксида отсутствуют; несомненно, однако, что он производится в достаточно больших количествах, что связано с неуклонным ростом потребления этого диамина. Например, производство фирмой Du Pont пленки каптон базируется на полипиромеллитимиде этого диамина. Чем большие области применения найдет этот полимер с высокими эксплуатационными характеристиками, тем, естественно, больше будет потребность в таком диамине *.

1. СИНТЕЗ

Хотя в литературе описано несколько способов синтеза 4,4'-диаминодифенилоксида, промышленный метод производства этого диамина засекречен. Наиболее предпочтительными способами получения его являются аммонолиз соответствующего дибромсоединения и восстановление соответствующего динитросоединения. Последнее может быть получено в чистейшей форме путем взаимодействия *n*-галонитробензола с *n*-нитрофенолятом какого-либо металла

$$NO_2-C_6H_4-OK + Br-C_6H_4-NO_2 \rightarrow NO_2-C_6H_4-O-C_6H_4-NO_2$$

* Ряд американских фирм (например, Dow Chemical Company и Ott Chemical Company) выпустил ранее 4,4'-диаминодифенилоксид на рынок, однако в настоящее время единственным источником этого продукта в США является фирма Wallach-Gracer Export Corporation, импортирующая его из Японии.

Нитрование дифенилового эфира с последующим восстановлением приводит к получению целевого диамина, загрязненного примесями других изомеров [55].

Наиболее вероятным промышленным способом получения диамина является каталитическое восстановление 4,4'-динитродифенилоксида [56].

25 г (0,01 моля) 4,4'-динитродифенилового эфира растворяют в 200 мл абсолютного этанола. К раствору прибавляют около 5 г никеля Ренея. Восстановление проводят в аппарате Парра при 75 °С и давлении 3,5 кг/см^2. Рассчитанное уменьшение давления наблюдается примерно через 30 мин. Смесь отфильтровывают в горячем состоянии, а фильтрат охлаждают, продукт собирают на воронке Бюхнера и сушат на воздухе (т. пл. 186—187 °С). Выход диамина 18 г (90%).

Другие лабораторные методики включают использование двуокиси платины в качестве катализатора и проведение восстановления при давлении 7 кг/см^2 [57]. При использовании гидразингидрата и никеля Ренея восстановление ведут при атмосферном давлении [58].

2. ОЧИСТКА

Диамин, пригодный для синтеза полимеров, получают вакуум-перегонкой 4,4'-диаминодифенилоксида (200 °С/0,05 мм рт. ст.) [59].

3. ТОКСИЧНОСТЬ

Данные по токсичности 4,4'-диаминодифенилоксида отсутствуют; можно полагать, что он не менее токсичен, чем 4,4'-диаминодифенилметан.

Ж. 4,4'-Диаминоазобензол

Несмотря на то что 4,4'-диаминоазобензол (4,4'-азодианилин) производится в промышленности в сравнительно небольших количествах и используется для получения азокрасителей, он рассмотрен в данной главе вследствие того, что с его помощью можно вводить в полимеры азогруппы [60]. Методы получения диамина рассмотрены Сантурри с сотр. [61], методика их была проверена и подтверждена.

В трехгорлую круглодонную колбу емкостью 1 л, снабженную эффективной мешалкой, обратным холодильником и термометром, помещают 500 мл ледяной уксусной кислоты, 29,0 г (0,19 моля) *п*-аминоацетанилида (т. пл. 158—160 °С), 40 г (0,26 моля) тетрагидрата пербората натрия и 10 г (0,16 моля) борной кислоты. Смесь нагревают при перемешивании до 50—60 °С и выдерживают при этой температуре в течение 6 ч. Вначале твердые продукты растворяются, однако после нагревания в течение примерно 40 мин начинается выпадение продукта реакции в осадок. По окончании реакции смесь охлаждают до комнатной температуры и собирают желтый продукт на воронке Бюхнера. Продукт промывают водой до нейтральной реакции промывных вод, а затем сушат в шкафу при 110 °С. (Если продукт промыт плохо, после сушки получают вещество фиолетового цвета, что указывает на присутствие непрореагировавшего *п*-аминоацетанилида.) Выход 4,4'-*бис*-(ацетамидо)азобензола, плавящегося с разложением при 288—293 °С, составляет 16,5 г (57,7%). Полученный в таком виде продукт подвергают гидролизу. (Это соединение может быть перекристаллизовано из ледяной уксусной кислоты или этанола.)

В круглодонную колбу емкостью 500 мл, снабженную обратным холодильником и магнитной мешалкой *, помещают 150 мл метанола, 150 мл

* Установлено, что при кипячении без перемешивания наблюдается выбрасывание реакционной массы.

6 н. соляной кислоты и весь 4,4'-*бис*-(ацетамидо)азобензол. Смесь нагревают при кипении в течение 1,5 ч, а затем охлаждают и фиолетовый продукт собирают на воронке Бюхнера. Сырой продукт суспендируют в 500 мл воды в 1-литровом стакане, снабженном мешалкой, и медленно нейтрализуют смесь, прибавляя к ней 2,5 н. раствор гидроокиси натрия. В процессе нейтрализации соль растворяется и выпадает свободное основание. 4,4'-Диаминоазобензол собирают на воронке Бюхнера, промывают водой и сушат в вакууме. Выход желтого продукта, плавящегося с разложением при 238—241 °С, составляет 11—12 г. Суммарный выход из расчета на *п*-аминоацетанилид 52—56%.

3. «Упорядоченные диамины»

Недавно было сообщено о синтезе ряда диаминов, уникальных в том отношении, что в их молекулах содержатся амидные звенья или гетероциклы. Эти диамины легко реагируют с соответствующими бифункциональными мономерами с образованием большого числа конденсационных полимеров, получивших название «упорядоченные сополимеры». Примерами подобных полимеров являются высокомолекулярные соединения, содержащие ароматические циклы и амидные группы [62, 64]; ароматические карбоциклы, гетероциклы и амидные группы [66]; ароматические карбоциклы и по меньшей мере два типа гетероциклов, один из которых предпочтительно является циклической имидной системой [67, 68]; ароматические циклы, имидные циклы и амидные группы [69]. Упорядоченные диамины, используемые для получения упорядоченных сополимеров, могут быть либо симметричными (т. е. в их молекулах существует элемент симметрии), либо несимметричными. В целом симметричные упорядоченные диамины изучены более тщательно; ниже обсуждены их свойства. Небольшое число несимметричных диаминов, таких, как диаминобензанилиды *, могут быть использованы для получения полиамидов [70], полиамидоимидов [69] и полигетероциклоимидов [71, 73]. Очевидно, не все подобные диамины будут производиться в промышленном масштабе. Три из них представляются перспективными; методики их получения описаны более подробно. Ряд других диаминов указан в табл. 7.4 и 7.5. Приведена также фактически общая методика синтеза бензгетероциклических упорядоченных диаминов и некоторые из этих диаминов представлены в табл. 7.5.

Таблица 7.4

ДИАМИНОДИАМИДЫ

Диамин	Т. пл. [a], °С	Литература
N,N'-*м*-Фенилен-*бис*-(*м*-аминобензамид)	213—214 (269—271)	63
N,N'-*м*-Фенилен-*бис*-(*п*-аминобензамид)	227—228 (279—281)	63
N,N'-*п*-Фенилен-*бис*-(*м*-аминобензамид)	289—291 (333—335)	63
N,N'-4,4'-Бифенилен-*бис*-(*м*-аминобензамид)	332—334 (357—362)	64
N,N'-*бис*-(4-Аминофенил)изофталамид	239—240 (278—280) [б]	62

[a] В скобках приведены температуры плавления соответствующих динитросоединений.
[б] По данным [76].

* Один из таких диаминов — 3,4'-диаминобензанилид — был недавно выпущен фирмой American Aniline Products, Inc.

Таблица 7.5

ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ ДИАМИНЫ

Диамин	Т. пл. [а], °C	Литература
2,5-*бис*-(*м*-Аминофенил)-1,3,4-оксадиазол	257—258 (234—236) [б]	78
2,5-*бис*-(*п*-Аминофенил)-1,3,4-оксадиазол	260—262 (319—321) [б]	78
4,4'-*бис*-(*п*-Аминофенил)-2,2'-дитиазол	284—286 (327—329) [б]	78
м-*бис*-(4-*п*-Аминофенилтиазол-2-ил)бензол	230—232 (271—272) [б]	78
2,2'-*бис*-(*м*-Аминофенил)-5,5'-дибензимидазол	297—299	78
2,2'-*бис*-(*п*-Аминофенил)-5,5'-дибензимидазол	321—322 [в]	78
2,2'-*бис*-(*м*-Аминофенил)-5,5'-дибензоксазол	308—309	84
2,2'-*бис*-(*п*-Аминофенил)-5,5'-дибензоксазол	346—349	84
2,2'-*п*-Фенилен-*бис*-(5-аминобензоксазол)	382—384 (358—360) [б]	84
2,2'-*м*-Фенилен-*бис*-(5-аминобензоксазол)	300—302 (279—280) [б]	84
2,2'-*бис*-(5-Аминобензоксазол)-4,4'дифенил	360—363	84
2,2'-*бис*-(5-Аминобензоксазол)-4,4'-дифенилоксид	314—316	84
2,2'-*бис*-(*м*-Аминофенил)-5,5'дибензтиазол	292—293	84
2,2'-*бис*-(*п*-Аминофенил)-5,5'-дибензтиазол	273—274	84
2,2'-*м*-Фенилен-*бис*-(5-аминобензтиазол)	290—292 [г]	84

[а] Данные приведены без поправки.
[б] Температуры плавления соответствующих динитросоединений.
[в] По данным [82] т. пл. 334 °C.
[г] По данным [85] т. пл. 270 °C.

1. N,N'-*м*-ФЕНИЛЕН-*БИС*-(*м*-АМИНОБЕНЗАМИД)

О N,N'-*м*-фенилен-*бис*-(*м*-аминобензамиде) впервые было сообщено как о мономере для синтеза полиамидоимидов без рассмотрения его свойств и метода получения [69]. Позднее синтез этого диамина был рассмотрен [63] в связи с получением на его основе упорядоченных сополиамидов

1

Подобные диамины (табл. 7.4) могут быть получены взаимодействием ароматических диаминов с нитроароилхлоридами и последующим восстановлением промежуточных динитросоединений. Восстановление осуществляется хлористым оловом и соляной кислотой или каталитически [63, 64]. Получение диамина **1** в большом масштабе может быть осуществлено без выделения

промежуточного динитросоединения из раствора и восстановлением его in situ [74]. Типичное получение этого диамина и исходных продуктов осуществляется в соответствии со следующими методиками.

а. Синтез динитросоединения [65]

Раствор 38 г *м*-нитробензоилхлорида в 40 мл сухого тетрагидрофурана прибавляют за один прием в смеситель, где находится 10,8 г *м*-фенилендиамина, 8 г гидроокиси натрия и 200 мл ледяной воды. Реакционную смесь быстро перемешивают, продукт отфильтровывают, промывают теплой водой и сушат. Выход N,N'-*м*-фенилен-*бис*-(*м*-нитробензамида) 34,7 г (85%), т. пл. 269—270 °С.

Промежуточное динитросоединение может быть получено и в растворе по следующей методике [75]. К раствору 1,08 г (0,01 моля) *м*-фенилендиамина в 15 мл сухого диметилацетамида за один прием прибавляют 3,75 г (0,02 моля) *м*-нитробензоилхлорида. Образуется прозрачный раствор, из которого через 15 мин начинает выкристаллизовываться твердый продукт. Если содержимое колбы нагревать примерно до 100 °С, чистота и выход продукта повышаются. Продукт отфильтровывают или выливают при перемешивании в смеситель с водой. Выход 3,5 г (86%).

В описанной выше реакции вместо диметилацетамида можно использовать пиридин. При этом выход продукта составляет 3,1 г (76%). Несмотря на то что диметилформамид из-за взаимодействия с нитробензоилхлоридом нельзя применять в качестве реакционной среды, его используют для перекристаллизации промежуточного динитросоединения.

б. Синтез диамина

1. Восстановление хлоридом олова (II) [65]. 5 г динитросоединения помещают вместе с 50 мл абсолютного этанола в колбу емкостью 250 мл. Туда же прибавляют раствор 25 г гидрата хлорида олова(II) в 30 мл концентрированной соляной кислоты и 50 мл абсолютного этанола, после чего смесь кипятят в течение примерно 30 мин. Из охлажденного раствора отфильтровывают кристаллический дихлоргидрат диамина, промывают его этанолом и сушат. Диамин выделяют из дихлоргидрата нейтрализацией раствором карбоната натрия. Выход продукта 70%, т. пл. 212 °С.

2. Каталитическое восстановление. Промежуточное динитросоединение может быть восстановлено в растворе диметилацетамида при относительно низком давлении (3,4 кг/см²) в присутствии таких катализаторов, как никель Ренея [64] или палладий на древесном угле [65]. Диамины выделяют, отфильтровывая катализатор и выливая фильтрат в воду. Выход диаминов составляет 87—100%.

в. Синтез промежуточного динитросоединения и его восстановление in situ [74]

К перемешиваемому раствору 108 г (1,0 моль) *м*-фенилендиамина в 1381 г диметилацетамида в токе азота в течение 7 мин прибавляют 373 г (2,01 моля) расплавленного *м*-нитробензоилхлорида.

Температуре реакционной смеси дают подняться от 20 до 52 °С и выдерживают ее на этом уровне в течение 18 мин. Затем реакционную смесь нейтрализуют при 50 °С 357 г бикарбоната натрия в течение 28 мин. Раствор отфильтровывают на фильтре и смесь хлористого натрия и бикарбоната натрия промывают 200 г диметилацетамида; pH фильтрата 8,9.

Фильтрат загружают в автоклав емкостью 4 л вместе с 35 г катализатора — никеля Ренея. Гидрирование проводят при перемешивании; тем-

пература 100 °C, давление 1,75 кг/см^2. Скорость расхода водорода составляет 3,7 л/мин на 1 кг загрузки и поддерживается постоянной в течение 19 мин, а затем быстро уменьшается до нуля. Смесь выдерживают при перемешивании в автоклаве при 100 °C и давлении 1,75 кг/см^2 в течение еще 10 мин, а затем дают ей стечь через фильтр в токе азота в сосуд с мешалкой и нагревают ее до 85 °C. При этой температуре в течение 30 мин к смеси прибавляют 4911 г воды. Высадившийся N,N′-*м*-фенилен-*бис*-(*м*-аминобензамид) отделяют фильтрованием, помещают в 4911 г воды при 85 °C, вновь фильтруют и сушат в вакуум-шкафу при 100—110 °C. Высушенный продукт весит 306,5 г (88,6%) и содержит менее 0,005% нитрогрупп. Продукт окрашен в светло-янтарный цвет, т. пл. 212—213,5 °C.

г. Токсичность

Как исходное динитросоединение, так и N,N′-*м*-фенилен-*бис*-(*м*-аминобензамид) обладают низкой токсичностью; поскольку суммарное влияние длительного воздействия этих препаратов на организм не изучалось, целесообразно принимать определенные меры предосторожности во избежание повторных контактов с данными веществами, их вдыхания или заглатывания. Скармливание крысам (самцам и самкам) N,N′-*м*-фенилен-*бис*-(*м*-аминобензамида) не давало летального эффекта даже при дозе 15 800 мг/кг, что позволяет считать рассматриваемый диамин практически нетоксичным. Данное соединение оказалось практически нетоксичным и при всасывании его через кожу в опытах на кроликах при максимальной дозе 5010 мг/кг веса. Нанесение диамина в виде тонкого порошка или 20%-ной водной суспензии на выбритый участок кожи кролика показало, что продукт не обладает раздражающим действием. В опытах на кроликах отмечалось также слабое раздражающее действие препарата на конъюнктиву глаза, однако это действие имеет, по-видимому, чисто механический характер, так как через 24 ч после контакта, а также после промывания конъюнктивального мешка симптомы раздражения исчезали.

2. N,N′-*БИС*-(3-АМИНОФЕНИЛ)ИЗОФТАЛАМИД

Имеются сведения о трех методах синтеза N,N′-*бис*-(3-аминофенил)изофталамида [62, 77]. Один из этих методов заключается во взаимодействии изофталоилхлорида с большим избытком *м*-фенилендиамина в среде метиленхлорида или диметилацетамида [62]

$$\underset{\text{(избыток)}}{C_6H_4(NH_2)_2} \xrightarrow[CH_2Cl_2/H_2O]{ClC(O)-C_6H_4-C(O)Cl} \underset{2}{H_2N-C_6H_4-NH-C(O)-C_6H_4-C(O)-NH-C_6H_4-NH_2}$$

Другой метод синтеза заключается во взаимодействии пятикратного избытка *м*-фенилендиамина с изофталевой кислотой при повышенных температурах [62]

$$\underset{\text{(избыток)}}{C_6H_4(NH_2)_2} + HO-C(O)-C_6H_4-C(O)-OH \xrightarrow[NaH_2PO_2\cdot H_2O]{250\ °C} 2$$

Если первый метод сложен, так как образуется большое количество (~13%) полимера, то второй требует использования очень большого избытка диамина.

Более удобный метод синтеза [77] включает реакцию взаимодействия *м*-нитроанилина с изофталоилхлоридом и последующее восстановление продуктов реакции

$$NO_2C_6H_4NH_2 \xrightarrow{ClOC-C_6H_4-COCl} NO_2C_6H_4-NH-CO-C_6H_4-CO-NH-C_6H_4NO_2 \xrightarrow{\text{восстановление}} 2$$

Детали этого метода в литературе не рассмотрены, однако в данном случае могут быть легко приспособлены методики получения N,N′-*м*-фенилен-*бис*-(*м*-аминобензамида).

а. Синтез высокотемпературным методом [62]

В 3,23 ч. изофталевой кислоты, предварительно измельченной в шаровой мельнице до частиц размером менее 100 меш, и 0,50 ч. моногидрата гипофосфита натрия при атмосферном давлении перегоняют около 25 ч. *м*-фенилендиамина, что соответствует пятикратному его избытку. Смесь нагревают при перемешивании до 250 °С в течение 10 мин, после чего выгружают ее в 800 ч. воды и подкисляют разбавленной соляной кислотой. Затем смесь нагревают до кипения и фильтруют в горячем виде. При охлаждении до комнатной температуры появляется муть, и смесь фильтруют вновь. Прозрачный раствор обрабатывают избытком насыщенного водного раствора бикарбоната натрия. После фильтрования продукт тщательно промывают водой и сушат в течение ночи в вакуум-шкафу при 70 °С. Выход продукта 78% (считая на изофталевую кислоту).

б. Синтез низкотемпературным методом [62]

Раствор 5,06 ч. изофталоилхлорида в 66,8 ч. метиленхлорида прибавляют к раствору 21,63 ч. *м*-фенилендиамина в 400 ч. метиленхлорида в смесителе марки «Osteriser» в течение 1 мин. После завершения прибавления смесь перемешивают в течение 2 мин с максимально возможной скоростью. Высадившийся продукт отфильтровывают, а фильтрат обрабатывают 8,66 ч. *м*-фенилендиамина и доводят до начального объема метиленхлоридом. К полученной смеси в течение 1 мин при быстром перемешивании прибавляют раствор 4,06 ч. изофталоилхлорида в 66,8 ч. метиленхлорида. Продукт отфильтровывают и объединяют с первым осадком. Фильтрат используют аналогичным образом еще 18 раз, а объединенные отфильтрованные продукты реакции обрабатывают 2500 ч. воды и нагревают для удаления метиленхлорида до 80 °С. После охлаждения до комнатной температуры смесь разбавляют до 7000 ч. и подкисляют концентрированной соляной кислотой. Нерастворимый продукт, который является низкомолекулярным полимером ($\eta_{лог}$ 0,5%-ного раствора в концентрированной серной кислоте 0,15),

отфильтровывают, а фильтрат обрабатывают избытком концентрированного водного раствора аммиака; выпадающий при этом продукт также отфильтровывают. Для растворения остаточного N,N'-*бис*-(3-аминофенил)изофталамида низкомолекулярный полимер экстрагируют 7000 ч. разбавленной соляной кислоты, высаживают диамин водным аммиаком и объединяют с продуктом, нерастворимым в аммиаке. Объединенные продукты сушат в течение ночи в вакуум-шкафу при 70 °С, получая 85,5 ч. диамина, что соответствует выходу 62%. После двукратной перекристаллизации из 80%-ного водного ацетона получают продукт, пригодный для использования в синтезе высокомолекулярных полимеров.

3. 2,5-*БИС*-(*п*-АМИНОФЕНИЛ)-1,3,4-ОКСАДИАЗОЛ

Синтез 2,5-*бис*-(*п*-аминофенил)-1,3,4-оксадиазола [78] из соответствующего динитросоединения [78, 79] может быть осуществлен несколькими путями. Динитросоединение легко получается из динитродибензоилгидразина (3), синтезируемого в свою очередь по реакции Шоттена—Баумана или в растворе

$$NO_2-C_6H_4-C(=O)-Cl \xrightarrow{NH_2NH_2} NO_2-C_6H_4-C(=O)-NH-NH-C(=O)-C_6H_4-NO_2 \quad \mathbf{3}$$

$$NO_2-C_6H_4-C(=O)-Cl \xrightarrow{NO_2-C_6H_4-C(=O)-NH-NH_2} \mathbf{3}$$

Соединение 3 превращается в 2,5-*бис*-(*п*-аминофенил)-1,3,4-оксадиазол (**4**) путем термической циклодегидратации или взаимодействия с хлористым тионилом, хлорокисью фосфора или дымящей серной кислотой

$$\mathbf{3} \xrightarrow{-H_2O} NO_2-C_6H_4-(C_2N_2O)-C_6H_4-NO_2 \quad \mathbf{4}$$

Дымящая серная кислота может быть использована [79] и для получения 2,5-*бис*-(*п*-нитрофенил)-1,3,4-оксадиазола непосредственно из *п*-нитробензойной кислоты

$$NO_2-C_6H_4-C(=O)-OH \xrightarrow[\text{дымящ. } H_2SO_4]{NH_2NH_2\cdot H_2SO_4} \mathbf{4}$$

Промежуточный динитрооксадиазол восстанавливают цинком или хлоридом олова(II) в присутствии HCl, железом и кислотами, а также каталитически.

Ниже описаны синтез промежуточного динитросоединения и восстановление его до 2,5-*бис*-(*п*-аминофенил)-1,3,4-оксадиазола.

а. Синтез 2,5-бис-(п-нитрофенил)-1,3,4-оксадиазола в олеуме

Процесс получения 2,5-*бис*-(*п*-нитрофенил)-1,3,4-оксадиазола с использованием олеума в качестве конденсирующего и дегидратирующего реагента осуществляется следующим образом [79].

70 ч. 4-нитробензойной кислоты при охлаждении вводят в раствор 26 ч. гидразинсульфата в 480 ч. олеума, содержащего 24% SO_3; смесь нагревают

при 60—80 °C, до тех пор пока количество карбоновой кислоты, взятой в избытке, *не перестает убывать*. Затем смесь выливают в лед, фильтруют, осадок промывают на фильтре и сушат. В результате получают 61—92 ч. 2,5-*бис*-(*п*-нитрофенил)-1,3,4-оксадиазола в виде практически бесцветного порошка, плавящегося при 301—302 °C.

Ниже приведена методика синтеза промежуточного динитродигидразида **3** и циклизации его в **4** [80].

В эмалированный реактор марки «Pfaudler» емкостью 115 л, снабженный мощной мешалкой, вводят 25 л воды и 15 кг льда. К перемешиваемой со скоростью 175 об/мин смеси прибавляют 7300 г гидразинсульфата и 5100 г бикарбоната натрия. К полученному раствору в течение 10—15 мин прибавляют раствор 3750 г чистого *п*-нитробензоилхлорида в 8 л сухого тетрагидрофурана (температура реакционной смеси после прибавления всего раствора в тетрагидрофуране достигает 0 °C). Смесь перемешивают в течение 2 ч, а затем фильтруют. Желтый продукт промывают водой и метанолом. Снова размешивают продукт в горячей воде, фильтруют и промывают на фильтре горячей водой, а затем метанолом. Выход продукта после сушки при 110 °C в вакууме в течение 60 ч составляет 3160 г (95,8% теоретического).

Полученный дигидразид превращают в 2,5-*бис*-(*п*-нитрофенил)-1,3,4-оксадиазол [80].

В эмалированный реактор марки «Pfaudler» емкостью 20 л, снабженный мешалкой и содержащий 8 кг хлорокиси фосфора, прибавляют 2739 г описанного выше *бис*-(*п*-нитробензоил)гидразина. Смесь перемешивают при кипении (106 °C) в течение 5 ч. В качестве катализатора в начале реакции к смеси прибавляют 10 мл диметилформамида, через 5 ч добавляют еще 20 мл диметилформамида и кипятят смесь еще 2 ч.

Затем смесь охлаждают до 38 °C и отфильтровывают через крупнопористый стеклянный фильтр. Для удаления избытка хлорокиси фосфора желтый продукт на фильтре промывают 4 л толуола, затем для завершения разложения остаточной хлорокиси фосфора смешивают его с 24 л воды. После этого сырой продукт промывают горячей водой и метанолом (последний экстрагирует примеси, окрашенные в оранжевый цвет). Выход 2,5-*бис*-(*п*-нитрофенил)-1,3,4-оксадиазола после сушки в течение 60 ч в шкафу с принудительной циркуляцией воздуха 2061 г (78%). Т. пл. продукта 312—315 °C.

б. Синтез 2,5-бис-(п-аминофенил)-1,3,4-оксадиазола

Получение 2,5-*бис*-(*п*-аминофенил)-1,3,4-оксадиазола в лабораторном масштабе может быть осуществлено каталитическим восстановлением динитропродукта или восстановлением его в присутствии кислот и восстановителей. Для получения диамина в больших масштабах наиболее применима приведенная ниже методика каталитического восстановления [80].

Продукт **4** и 360 г никеля Ренея помещают в автоклав емкостью 40 л вместе с 8 л диметилацетамида (без учета 2,5 л диметилацетамида, использованных для переноса продукта и катализатора в реактор). Автоклав дважды заполняют азотом, создают в нем давление водорода 3,75 кг/см^2 и начинают перемешивание. Гидрирование проводят в течение 4 ч при температуре не выше 125 °C.

Содержимое реактора отфильтровывают под давлением 0,7 кг/см^2, для удаления невосстановленного динитросоединения к фильтрату прибавляют 10 мл 90%-ного гидразингидрата и переносят его в смеситель марки «Pfaudler» емкостью 115 л, куда в атмосфере азота прибавляют 95 л воды, нагретой до 90 °C. Высадившийся продукт отфильтровывают и сушат при 110 °C в течение 44 ч (продукт извлекают из шкафа после охлаждения до комнат-

ной температуры). Выход чистого 2,5-*бис*-(*п*-аминофенил)-1,3,4-оксадиазола, плавящегося при 260—262 °С, составляет 980 г (55%). Дополнительные количества диамина могут быть получены обработкой фильтратов и промывных жидкостей.

4. 2,2'-*п*-ФЕНИЛЕН-*БИС*-(5-АМИНОБЕНЗОКСАЗОЛ)

2,2'-*п*-Фенилен-*бис*-(5-аминобензоксазол) рассматривается в данной главе не столько из-за важности самого мономера, сколько из-за того, что методика его получения применима для синтеза ряда бензгетероциклических диаминов (табл. 7.5). Синтез его базируется на методах получения бензоксазолов и бензимидазолов, описанных Хайном [81]. Сообщается также о получении ряда других диаминов, содержащих бензимидазольные [78, 82, 83], бензоксазольные [84] и бензтиазольные [84] гетероциклы.

а. Методика получения [84]

1. Сырой продукт. В трехгорлую круглодонную колбу емкостью 500 мл, снабженную стеклянной мешалкой, трубкой для ввода азота и хлоркальциевой трубкой, заполненной драйеритом, загружают 20 г (несколько более 0,1 моля) хлоргидрата 2,4-диаминофенола, 8,3 г (0,05 моля) терефталевой кислоты и 70 мл 116%-ной полифосфорной кислоты (ПФК). Реакционную смесь при перемешивании в токе азота, подающегося под давлением 1 атм, медленно (во избежание сильного вспенивания) нагревают на масляной бане до 110 °С, выдерживают при этой температуре в течение 1 ч, а затем температуру медленно повышают до 210 °С и выдерживают ее на этом уровне в течение 3 ч. При выливании охлажденной реакционной смеси в 600 мл воды выпадает коричневый осадок. Сырой продукт выдерживают в течение ночи в 600 мл 10%-ного раствора бикарбоната натрия, затем отфильтровывают, промывают водой и сушат в вакууме при 60 °С. Выход продукта 96%.

2. Очистка. Для удаления непрореагировавших исходных веществ сырой продукт экстрагируют в аппарате Сокслета ацетоном (или спиртом), а затем растворяют в большом количестве горячего диметилформамида. Раствор диамина обрабатывают активированным углем и фильтруют; при прибавлении воды к фильтрату выпадает чистый продукт. Диамин может быть также очищен возгонкой в высоком вакууме при 340—350 °С; возогнанные диамины отличаются большей чистотой, чем диамины, очищенные экстракцией и осаждением

IV ХРАНЕНИЕ

Диамины, рассмотренные в этой главе, значительно различаются по устойчивости к действию воздуха и света. Некоторые из упорядоченных диаминов могут быть оставлены на воздухе на прямом солнечном свету, однако диамины типа *п*-фенилендиамина быстро изменяют цвет на воздухе.

Вследствие коррозионности и токсичности многих диаминов их в целях предосторожности следует хранить в сухих стеклянных бутылях (предпочтительно темных), обматывая крышки липкой лентой.

Менее устойчивые диамины — фенилендиамины и бензидин — требуют дополнительных предосторожностей, и, в частности, перед закупориванием контейнеры заполняют инертным газом (азотом или аргоном).

Диамины, предназначенные для использования в синтезе полимеров, целесообразно хранить в холодном сухом месте без доступа света.

29—01030

V. СИНТЕЗ ПОЛИМЕРОВ

А. Реакции образования полимеров

Ароматические диамины высокой степени чистоты могут быть использованы для получения * линейных высокомолекулярных полиамидов, полиуретанов, полимочевин и полиимидов. Исключение составляет *о*-фенилендиамин вследствие тенденции этого соединения к образованию циклов. Иногда молекулярные веса некоторых полиамидов и полимочевин (например, на основе бензидина) лимитируются выпадением полимеров из реакционной среды, что обусловлено нерастворимостью образующегося полимера или плохой растворимостью диамина.

По меньшей мере два полимера на основе ароматических диаминов приобрели промышленное значение. Одним из них является полиамид, синтезированный поликонденсацией *м*-фенилендиамина с хлорангидридом изофталевой кислоты; при проведении реакции в диметилацетамиде (растворителе, пригодном для формования волокон) этот полимер получается с высоким молекулярным весом и образует концентрированные растворы. Производство поли-*м*-фениленизофталамида (полимера, из которого получаются термостойкое волокно и бумага номекс) составляет ** примерно 450—675 т в год.

Другой промышленный полимер на основе ароматических диаминов — ароматический полипирометиллитимид 4,4′-диаминодифенилоксида (пленка каптон) ***.

Вследствие хорошей растворимости полиамидокислотных преполимеров в полярных растворителях полиимиды могут быть получены на основе всех диаминов, рассмотренных в этой главе. 4,4′-Диаминодифенилоксид был выбран в качестве исходного соединения для полиимидов, получаемых в промышленном масштабе, поскольку пленки на основе этих полиимидов в отличие от пленок полиимидов из большинства других диаминов эластичны на всех стадиях циклизации полиамидокислот в полиимиды. Для производства полиимидных лаков, используемых для покрытия электропроводов, а также в качестве клеев, применяют менее дорогие диамины: *м*-фенилендиамин, 4,4′-диаминодифенилметан, которые вводят во взаимодействие с диангидридами пиромеллитовой, 3,3′,4,4′-бензофенонтетракарбоновой и других кислот [89—92].

В больших количествах ароматические диамины, особенно *м*-фенилендиамин и 4,4′-диаминодифенилметан, используются в качестве отвердителей эпоксидных смол.

Б. Поликонденсация диаминов для определения их чистоты

Весьма желательно наличие общих методов определения чистоты диаминов, рассмотренных в этой главе. Таким методом может быть, например, исследование возможности получения на их основе полиамидов, обладающих определенной логарифмической вязкостью. Однако на основе рассмотренных диаминов при помощи простых воспроизводимых методов можно

* Литература, посвященная синтезу различных типов полимеров из ароматических диаминов, слишком многочисленна для того, чтобы быть приведенной в этой главе. Полный обзор по этой теме см. в книге Моргана [86].

** Объем производства *м*-фенилендиамина, указанный в табл. 7.1, не учитывает количества диамина, используемого на месте.

*** Преполимеры полиимидов в виде растворов выпускаются фирмами Du Pont и Monsanto Company и используются в качестве связующих.

Таблица 7.6

ПОЛИМЕРЫ ИЗ АРОМАТИЧЕСКИХ ДИАМИНОВ, ПОЛУЧЕННЫЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЕЙ

Полимер		Метод синтеза полимера [а]	$\eta_{лог}$ [б]	Литература
диамин	сомономер			
	Полиамиды			
м-Фенилендиамин	Изофталоилхлорид	Р (ДМА)	>1,8	87
	Изофталоилхлорид	М	2,47	88
	Терефталоилхлорид	Р (ДМА)	1,53	87
п-Фенилендиамин	Терефталоилхлорид	Р (ГФТ)	1,9	87
4,4'-Диаминодифенилметан	Изофталоилхлорид	Р (ДМТМС)	1,4	87
	Изофталоилхлорид	М	1,86	100
4,4'-Диаминодифенилоксид	Терефталоилхлорид	Р (N-МП)	1,70	101
	Полимочевины			
м-Фенилендиамин	4,4'-Дифенилметандиизоцианат	Р (Д—Б)	0,24	102
п-Фенилендиамин	4,4'-Дифенилметандиизоцианат	Р (ДМФ)	0,36	102
4,4' Диаминодифенилметан	2-Метил-1,3-фенилендиизоционат	Р (ДМФ)	0,66	102
4,4'-Диаминодифенилоксид	4-Метил-1,3-фенилендиизоционат	Р (ДМФ)	0,40	59
	Полиуретаны			
м-Фенилендиамин	2,2-Диметилтриметиленбисхлорформиат	М	0,85	103
п-Фенилендиамин	2,2-Диметилтриметиленбисхлорформиат	М	1,20	104
4,4'-Диаминодифенилметан	2,2-Диметилтриметиленбисхлорформиат	М	2,3	103, 104
	Гексаметиленбисхлорформиат	М	0,60	105

[а] Принятые обозначения. Р — поликонденсация в растворе; М — межфазная поликонденсация. В скобках указан растворитель: ДМА — диметилацетамид; ГФТ — гексаметилфосфортриамид; ДМТМС — диметилтетраметиленсульфон; N-МП — N-метилпирролидон; Д — Б — смеси диоксан — бензол; ДМФ — диметилформамид.

[б] При 30 °С для растворов 0,5 г полимера в 100 мл растворителя.

получить сравнительно небольшое число истинно высокомолекулярных полиамидов. В качестве примера воспроизводимого метода синтеза полиамида приведен синтез поли-[2,5-*бис*-(*п*-фенилен)-1,3,4-оксадиазол]изофталамида [93, 94].

Согласно данным Сруга [95], из всех рассмотренных диаминов (за исключением *о*-фенилендиамина) можно также получить высокомолекулярные полиимиды по методикам [96], представленным ниже. Для определения логарифмической вязкости полиамидокислот пробу реакционного раствора разбавляют до нужной концентрации или пленку полиамидокислоты растворяют в соответствующих растворителях *.

Из некоторых диаминов и диизоцианатов можно синтезировать полимочевины, растворы которых обладают высокими логарифмическими вязкостями, однако число растворимых полимеров ограниченно.

* Определение логарифмических вязкостей полиимидов затруднено вследствие нерастворимости этих полимеров в органических растворителях. Обычно в качестве растворителя для полимеров используют серную кислоту, однако получаемые при этом результаты вызывают сомнение вследствие протекания деструкции полимеров. В качестве растворителей полиимидов, не вызывающих деструкции, предлагают [97—99] хлориды мышьяка и сурьмы.

Полиуретаны получают либо непосредственным взаимодействием ароматических диаминов с бисхлорформиатами (хотя эта реакция не очень распространена), либо взаимодействием диизоцианатов, полученных из диаминов, с диолами. Среди диаминов, включенных в эту главу, для получения диизоцианатов применение нашли только фенилендиамины, 4,4'-диаминодифенилметан и бензидин *.

В табл. 7.6 приведены логарифмические вязкости и способы синтеза различных полимеров.

1. СИНТЕЗ ПОЛИАМИДОВ

Ароматические полиамиды образуются в условиях низкотемпературной поликонденсации в растворе или на границе раздела фаз [86]. Ниже описаны две типичные методики.

а. Метод поликонденсации в растворе

В качестве примера поликонденсации ароматических диаминов с дихлорангидридами кислот в растворе приведено получение поли-[2,5-*бис*-(*п*-фенилен)-1,3,4-оксадиазол]изофталамида. Описанная методика [94] с некоторыми отклонениями может быть использована для получения различных ароматических полиамидов, упорядоченных сополиамидов и упорядоченных гетероциклосополиамидов.

В трехгорлый эмалированный реактор, снабженный мощной мешалкой и трубкой для ввода азота, помещают 7,56 г (0,03 моля) 2,5-*бис*-(*п*-аминофенил)-1,3,4-оксадиазола (т. пл. 260—262 °С; этот мономер перед использованием тщательно сушат) и 60 мл N,N-диметилацетамида, содержащего 3% растворенного хлористого лития. Растворитель должен быть высокой степени чистоты и не содержать влаги, что достигается путем хранения его над молекулярными ситами (тип 5А, гранулы размером 1,6 мм). Хлористый литий перед прибавлением к растворителю сушат в шкафу при 150 °С. В целях предосторожности свежеприготовленный раствор, содержащий хлористый литий, хранят в течение нескольких часов над молекулярными ситами для удаления воды, которая может быть внесена вместе с гигроскопичным хлористым литием. Другим растворителем, который может быть использован в данной реакции, является N-метилпирролидон. Раствор (при необходимости смесь вначале нагревают, чтобы диамин полностью растворился) охлаждают до —30 °С и в один прием прибавляют к нему 6,09 г (0,03 моля) изофталоилхлорида [т. пл. 42—43 °С (из гексана)]. Реакционную смесь быстро перемешивают в течение 30 мин, охлаждение прекращают и выдерживают реакционную массу в течение 30 мин при 0 °С, а затем при комнатной температуре и перемешивании еще не менее 1 ч.

Упорядоченный сополиоксадиазоламид выделяют [при желании хлористый водород в растворе полимера может быть нейтрализован прибавлением 2,52 г (0,06 моля) моногидрата гидроокиси лития], выливая прозрачный вязкий раствор в смеситель с водой при быстром перемешивании.

Следует обратить внимание на то, чтобы раствор полимера прибавлять в воду очень медленно; в противном случае образуются плотные комки полимера, мешающие перемешиванию. Альтернативным путем является разбавление вязкого раствора полимера растворителем перед осаждением.

Полученный упругий полимер, окрашенный в кремовый цвет, промывают двумя порциями воды, по 100 мл каждая, а затем сушат в вакуум-шкафу при 60 °С. Выход полимера 96—100%; логарифмическая вязкость 0,5%-ного раствора полимера в диметилацетамиде (содержащем 5% хлористого лития) при 30 °С 1,65. Полимер не плавится до 400 °С.

* Диамины, используемые для получения диизоцианатов, не учтены при оценке объема их производства, приведенной в табл. 7.1.

б. Метод межфазной поликонденсации

Межфазная поликонденсация может быть использована для получения ряда ароматических полиамидов при условии, что используемый диамин растворим в водной фазе или смачивается ею, а образующийся полимер растворим в органической фазе или набухает в ней. Высокомолекулярные упорядоченные сополимеры, так же как и полимеры на основе бензидина, этим методом обычно не получаются. Метод может быть иллюстрирован процессом, описанным Хиллом с сотр. [100] применительно к синтезу полиизофталамида 4,4′-диаминодифенилметана.

Приготовляют раствор 5,95 ч. 4,4′-диаминодифенилметана в 150 ч. воды и 111 ч. тетрагидрофурана с 6,36 ч. карбоната натрия. Раствор интенсивно перемешивают в смесителе Уоринга и прибавляют к нему раствор 6,06 ч. изофталоилхлорида в 44,4 ч. тетрагидрофурана. Перемешивание продолжают в течение 10 мин; к окончанию этого периода полимер выделяется из реакционной смеси. Логарифмическая вязкость полимера 1,86, т. пл. 350 °С.

2. СИНТЕЗ ПОЛИИМИДОВ

Получение ароматических полиимидов описано рядом исследователей; проверенная методика впервые была приведена Сругом [96]. Эта процедура применима также для поликонденсации диангидридов с большинством диаминов, описанных в этой главе.

Колбу емкостью 500 мл, снабженную мешалкой с ртутным затвором, трубкой для ввода азота, хлоркальциевой трубкой и пробкой, осторожно обогревают пламенем горелки для удаления следов воды на стенах и охлаждают в токе сухого азота в «сухом боксе». Дальнейшие операции проводят в «сухом боксе». В колбу через воронку для загрузки порошкообразных веществ вводят 10,0 г (0,05 моля) 4,4′-диаминодифенилоксида (полученного от формы Du Pont и очищенного простой сушкой при 50 °С и остаточном давлении не более 1 мм рт. ст. в течение 8 ч; т. пл. 193—194 °С). Остатки амина смывают с воронки 160 г сухого диметилацетамида (технический продукт фирмы Du Pont, перегнанный над P_2O_5 при остаточном давлении 300 мм рт. ст.). Через вторую воронку для загрузки порошкообразных продуктов в колбу в течение 2—3 мин при интенсивном перемешивании прибавляют 10,95 г (0,05 моля) пиромеллитового диангидрида (технический продукт фирмы Du Pont), очищенного возгонкой через силикагель при 220—260 °С и остаточном давлении 0,25—1 мм рт. ст. При попадании диангидрида в раствор на границе раздела твердого вещества и жидкости наблюдается образование красно-оранжевой окраски, которая по мере растворения диангидрида и взаимодействия его с диамином переходит в лимонно-желтую окраску. Остатки диангидрида смывают 28 г сухого диметилацетамида. Загрузочную воронку заменяют на пробку и перемешивают смесь в течение 1 ч. При добавлении диангидрида отмечается небольшой подъем температуры до 40 °С, однако смесь быстро остывает до комнатной температуры. Во избежание подъема температуры колбу следует охлаждать. Наилучшие результаты достигнуты при температуре 15—75 °С; выше 75 °С отмечено уменьшение молекулярных весов полиамидокислот.

В результате описанного процесса получается 10%-ный легко перемешиваемый раствор. Иногда смесь становится очень вязкой, и для эффективного перемешивания ее разбавляют до 5—7%-ной концентрации. Синтезированные таким образом полиамидокислоты имеют логарифмическую вязкость 0,5%-ных растворов в диметилацетамиде при 30 °С в пределах 1,5—3,0.

Растворы полимеров хранят в сухих запаянных бутылях при —15 °С. Из растворов полиамидокислот могут быть получены пленки методом полива

[96]. При этом методе тонкие слои (0,25—0,625 мм) растворов полиамидокислот разравнивают на сухих стеклянных пластинках и сушат в течение 20 мин в шкафу с принудительной циркуляцией воздуха. Полученные пленки — от бесцветных до светло-желтых — высушены лишь частично и после охлаждения могут быть сняты с пластин, закреплены в рамки и высушены далее в вакууме при комнатной температуре.

3. СИНТЕЗ ПОЛИМОЧЕВИН

Полимочевины могут быть получены взаимодействием ароматических диаминов с фосгеном или с диизоцианатами; если диизоцианат получен из диамина, отличного от используемого в качестве мономера, продуктами реакции являются полимочевины чередующегося строения

$$NH_2-C_6H_4-O-C_6H_4-NH_2 + CH_3C_6H_3(N{=}C{=}O)_2 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \left[-NH-C_6H_4-O-C_6H_4-NH-\left(\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH-C_6H_3(CH_3)-NH-\overset{O}{\overset{\|}{C}}\right)-\right]$$

Вышеприведенный чередующийся сополимер обладает лучшей растворимостью вследствие вклада в растворимость простой эфирной связи диамина и сополимерного эффекта, связанного с возможностью остатка 2,4-толуилендиизоцианата образовывать структуры типа «голова к голове» и «голова к хвосту». Следующая методика синтеза полимочевины взята из книги Сёренсона и Кемпбела [59].

В трехгорлую колбу емкостью 100 мл, снабженную мешалкой, помещают 5,00 г (0,025 моля) 4,4′-диаминодифенилоксида [очищенного перекристаллизацией из этанола или возгонкой в вакууме (200 °С/0,05 мм рт. ст.)] в 25 мл диметилформамида, подвергнутого фракционной перегонке (т. кип. 154 °С) над 2,4-толуилендиизоцианатом, прибавленным в количестве 8 г/л. К раствору в один прием при перемешивании прибавляют раствор 4,35 г (0,025 моля) 2,4-толуилендиизоцианата, очищенного перегонкой (т. кип. 75—78 °С/1 мм рт. ст.), в 25 мл диметилформамида. Раствор диизоцианата следует готовить в последнюю очередь и прибавлять сразу же после приготовления.

Реакционный раствор перемешивают в течение 0,5 ч; реакция идет с выделением тепла, причем по мере протекания реакции раствор становится более вязким. Поливом раствора на стеклянные пластинки с последующей сушкой в вакуум-шкафу при 70—80 °С в течение 3 ч получают прозрачные гибкие пленки.

Полимер может быть выделен выливанием реакционного раствора при быстром перемешивании в 400 мл воды с последующим промыванием выпавшего продукта водой и сушкой его в вакууме при температуре 70 °С. Логарифмическая вязкость 0,5%-ного раствора в серной кислоте при 25 °С составляет 0,4; полимер плавится с разложением при температуре выше 320 °С.

ДОПОЛНЕНИЕ К РУССКОМУ ИЗДАНИЮ

КАРДОВЫЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ ДИАМИНЫ

В последние годы кардовые ароматические диамины все шире используют в синтезе различных полимеров, в том числе полиамидов и полиимидов, придавая им хорошую растворимость и повышенную теплостойкость. Ниже рассмотрены условия получения и очистка таких кардовых диаминов, как 3,3-*бис*-(4′-аминофенил)фталид (или анилинфталеин) 3,3-*бис*-(4′-аминофенил)фталимидин (или имид анилинфталеина), 9,9-*бис*-(4′-аминофенил)флуорен (или анилинфлуорен) и 9,9-*бис*-(4′-аминофенил)антрон-10 (или анилинантрон).

А. Анилинфталеин

Анилинфталеин получают конденсацией хлорангидрида *о*-фталевой кислоты с *симм*-дифенилмочевиной в присутствии безводного хлористого алюминия [106] с последующим омылением полученного продукта I соляной кислотой [106], серной кислотой [107] или водным триэтиламином [108].

COCl, COCl + —NH—CO—NH— $\xrightarrow{AlCl_3}$

—NH—CO—NH—, C, O, C=O, —NH—CO—NH—

I

$\xrightarrow{H_2O}$ HCl, H_2SO_4 или $(C_2H_5)_3N$

H_2N—, —NH_2, C, O, C=O

II

Каждый из указанных способов омыления имеет свои преимущества и недостатки. Ниже приведены препаративные методики синтеза анилинфталеина (**II**).

В стеклянный реактор емкостью 30 л, снабженный механической мешалкой, термометром и линией отвода выделяющегося при реакции хлористого водорода, загружают 10,5 л высушенного нитробензола и при перемешивании вносят 1,9 кг безводного хлористого алюминия, при этом температура в реакторе повышается до 40 °С. Смесь перемешивают 15 мин и приливают к ней 0,97 кг перегнанного в вакууме хлорангидрида *о*-фталевой кислоты. Температура реакционной массы составляет 30—40 °С. После перемешивания в течение 30 мин в реактор вводят 1,05 кг высушенной мелко растертой *симм*-дифенилмочевины. В течение последующих 2 ч температуру поднимают до 80 °С и выдерживают реакционную массу красно-

коричневого цвета при этой температуре 3 ч. По окончании реакции реакционную смесь охлаждают до 30—40 °С и выливают при перемешивании в 15 л воды при 18—26 °С. При этом температура поднимается до 60—70 °С. После разложения комплекса отгоняют нитробензол с водяным паром, полученный продукт конденсации отфильтровывают, измельчают и вновь подвергают отгонке с водяным паром. После окончания отгонки получают 1,6—1,7 кг (95% теоретического) продукта серого цвета.

Для получения анилинфталеина продукт конденсации I омыляют концентрированной серной кислотой. Для этого в стеклянный реактор емкостью 30 л, снабженный механической мешалкой и обратным холодильником, загружают при перемешивании 10,5 л ледяной уксусной кислоты, 1,6 кг продукта конденсации I, 0,32 л деминерализованной воды и 1,06 л концентрированной серной кислоты. Содержимое реактора нагревают до кипения, выдерживают в таких условиях 4 ч и охлаждают. Затем реакционную массу осторожно при перемешивании выливают в реактор с 25 л деминерализованной воды. Водный раствор нагревают до 70 °С, прибавляют 0,3 кг активированного угля марки КАД, поднимают температуру до 80 °С, выдерживают при этой температуре 10 мин и отфильтровывают от угля на нутч-фильтре. Уголь на фильтре промывают 0,5 л воды. Промывные воды объединяют с фильтратом и проводят выделение анилинфталеина водным аммиаком. Выпавший осадок анилинфталеина отфильтровывают, промывают на фильтре 3 раза водой порциями по 3 л и сушат при 100—110 °С. Получают 1,0—1,1 кг технического анилинфталеина коричневого цвета, т. пл. 188—194 °С. Очищают анилинфталеин перекристаллизацией из смеси 1 : 2 пиридина и изопропилового спирта с активированным углем марки «А щелочной». После трех кристаллизаций получают 450 г мелкокристаллического анилинфталеина белого цвета; т. пл. 204,0—204,5 °С.

Небольшие количества анилинфталеина удобно получать омылением I концентрированной соляной кислотой в ампулах при 140 °С в течение 4 ч, беря на 10 г продукта конденсации 25 мл соляной кислоты. По окончании омыления и охлаждения ампулу *осторожно* вскрывают. (При омылении выделяется углекислый газ, поэтому ампула даже после охлаждения находится под давлением.) Содержимое ампулы фильтруют и к фильтрату добавляют водный аммиак. Выпавший осадок анилинфталеина отфильтровывают, промывают дистиллированной водой и сушат при 100—110 °С. После трехкратной перекристаллизации из этанола с активированным углем получают анилинфталеин белого цвета с т. пл. 204,0—204,5 °С и выходом 32% теоретического.

Как уже указывалось, омыление продукта конденсации можно проводить водным триэтиламином. Для этого в автоклав из нержавеющей стали загружают I и 25%-ный раствор триэтиламина (из расчета на 100 г продукта конденсации 300 мл раствора триэтиламина). Содержимое автоклава нагревают при перемешивании до 130 °С и выдерживают при этой температуре в течение 4 ч. Полученный в результате омыления анилинфталеин растворяют в разбавленной соляной кислоте и выделяют диамин осаждением водным аммиаком. Выпавший осадок анилинфталеина отфильтровывают, промывают водой и сушат при 100 °С. Очистку анилинфталеина осуществляют так же, как и в способах с омылением I соляной или серной кислотой. Выход анилинфталеина примерно 30%; т. пл. 204—205 °С.

Б. Имид анилинфталеина

Имид анилинфталеина получают омылением продукта конденсации I *симм*-дифенилмочевины и хлорангидрида *о*-фталевой кислоты водным аммиаком при 130 °С [106, 109]

$$I \xrightarrow{NH_3}$$ (структурная формула: H_2N—, —NH_2, C, NH, C=O)

В качающийся автоклав загружают I и 25%-ный водный раствор аммиака из расчета на 100 г продукта I 300 мл водного аммиака. Омыление ведут при перемешивании в течение 4 ч при 130 °С. Образующийся диамин выпадает на дне и стенках автоклава в виде больших желтых кристаллов. Их отфильтровывают, перекристаллизовывают несколько раз из этанола (45 мл этанола на 1 г диамина) и сушат в вакууме при 120°С. Выход имида анилинфталеина 30% теоретического; т. пл. 243—244 °С.

Имид анилинфталеина образуется также при нагревании анилинфталеина и концентрированного водного раствора аммиака в качающемся автоклаве при 130 °С в течение 4 ч [109].

В. Анилинфлуорен

Анилинфлуорен получают конденсацией флуоренона с анилином в концентрированной серной кислоте [110], с солянокислым анилином в среде анилина [109] или сплавлением флуоренона с солянокислым анилином при температуре 175 °С

(структурная схема: флуоренон (O, C) + 2 C_6H_5—$NH_2 \cdot HCl$ → H_2N—, —NH_2, C)

В трехгорлую колбу емкостью 2 л, снабженную мешалкой, обратным воздушным холодильником и трубкой для подачи инертного газа (азота, аргона), загружают 123,42 г флуоренона, 650 мл свежеперегнанного анилина и 241,35 г солянокислого анилина. Реакционную смесь нагревают до 175 °С (температура в бане) и выдерживают при этой температуре 3 ч. В результате получается темный раствор, который при охлаждении затвердевает в кристаллическую массу темно-фиолетового цвета.

Избыток анилина отгоняют с водяным паром, а оставшийся твердый серый продукт отфильтровывают от темной жидкости, содержащей солянокислый анилин, измельчают и дважды промывают горячей водой порциями по 200 мл.

Для выделения диамина осадок растворяют при кипячении в разбавленной соляной кислоте (из расчета на 30 г продукта 1500 мл воды и 30 мл концентрированной соляной кислоты). После растворения хлоргидрата анилинфлуорена раствор кипятят в течение 20 мин с 5 г активированного угля марки «А щелочной» и отфильтровывают от угля. К прозрачному обесцвеченному фильтрату добавляют разбавленный водный аммиак до щелочной реакции, при этом выпадает белый осадок диамина, который отфильтровывают, промывают водой и сушат при 100 °С. Выход технического диамина 170 г (71% теоретического).

Полученный технический анилинфлуорен очищают перекристаллизацией из хлорбензола или бромбензола. Для этого 170 г диамина растворяют при нагревании в 1200 мл того или иного растворителя, добавляют после растворения 15 г окиси алюминия и кипятят в течение 20—30 мин. Затем горячий раствор фильтруют от окиси алюминия на воронке с подогревом. При охлаждении из фильтрата выпадает белый блестящий осадок диамина. Его отфильтровывают, промывают на фильтре несколько раз небольшими количествами охлажденного до 10—15 °C этанола и сушат в вакууме при 80—90 °C. После двух перекристаллизаций получают белое блестящее ватоподобное вещество, т. пл. 236—237 °C. Выход очищенного диамина 96 г (40% теоретического). Очень чистый анилинфлуорен, пригодный для синтеза высокомолекулярных полиамидов, получается в результате дополнительной возгонки диамина в высоком вакууме. Анилинфлуорен хорошо растворяется на холоду в ацетоне, нитробензоле, диметилформамиде, диметилацетамиде, диметилсульфоксиде, при нагревании хорошо растворим в бромбензоле и хлорбензоле, плохо растворим в этаноле, бензоле, ксилоле, диэтиловом эфире.

Г. Анилинантрон

Анилинантрон получают конденсацией антрахинона с солянокислым анилином в среде анилина [111, 112] по схеме

$$\text{антрахинон} + 2\,C_6H_5\text{—}NH_2\cdot HCl \longrightarrow \text{10,10-бис(4-аминофенил)антрон } (H_2N\text{—}C_6H_4)_2C\text{<}(C_6H_4)_2\text{>}C\text{=}O$$

В трехгорлую колбу емкостью 1 л, снабженную мешалкой, обратным воздушным холодильником и трубкой для подачи инертного газа, загружают 54,5 г антрахинона, 136,0 г солянокислого анилина и 272 мл анилина. Реакционную массу нагревают до 170 °C (температура в бане) и выдерживают при этой температуре 4—5 ч. После окончания реакции и охлаждения темную твердую массу отфильтровывают и удаляют избыток анилина отгонкой с водяным паром, затем твердый осадок отфильтровывают, измельчают и дважды промывают горячей водой порциями по 200 мл. Для выделения диамина осадок растворяют при кипячении в разбавленной соляной кислоте (из расчета на 65 г продукта 65 мл концентрированной соляной кислоты и 2000 мл воды), нерастворимую часть отфильтровывают, а фильтрат кипятят с активированным пылевидным углем марки «А щелочной». После удаления угля фильтрацией и охлаждения фильтрата к нему добавляют разбавленный водный аммиак до щелочной реакции. При этом выпадает желтоватый осадок диамина, который промывают водой и сушат при 100 °C. Выход неочищенного диамина 18 г (18% теоретического).

Очищают диамин перекристаллизацией из диоксана, получая анилинантрон с т. пл. 311—312 °C [111, 112], растворимый в диметилформамиде, диметилацетамиде, нитробензоле и нерастворимый в спирте, ароматических углеводородах, хлорированных и бромированных ароматических углеводородах и ряде других растворителей.

Таблица 7.7

КОНСТАНТЫ ИОНИЗАЦИИ АРОМАТИЧЕСКИХ ДИАМИНОВ В НИТРОМЕТАНЕ И ВОДЕ ПРИ 25 °С [113]

Диамин		Константы ионизации			
		в нитрометане		в воде	
название	формула	pK_{a_1}	pK_{a_2}	pK_{a_1}	pK_{a_2}
n-Фенилендиамин	$H_2N-C_6H_4-NH_2$	11,85	6,73	6,19	2,29
Бензидин	$H_2N-C_6H_4-C_6H_4-NH_2$	9,65	8,20	4,52	3,41
2,7-Диаминофлуорен	H_2N, CH_2, NH_2 (флуореновый скелет)	10,26	8,46	4,98	3,62
4,4′-Диаминодифенилметан	$H_2N-C_6H_4-CH_2-C_6H_4-NH_2$	9,87	9,22	4,68	4,18
1,2-*бис*-(4-Аминофенил)этан	$H_2N-C_6H_4-(CH_2)_2-C_6H_4-NH_2$	10,07	9,49	4,83	4,39
4,4′-Диаминостильбен	$H_2N-C_6H_4-CH=CH-C_6H_4-NH_2$	9,43	8,29	4,34	3,48
4,4′-Диаминодифенилоксид	$H_2N-C_6H_4-O-C_6H_4-NH_2$	9,97	8,64	4,75	3,74

Продолжение табл. 7.7

Диамин		Константы ионизации			
		в нитрометане		в воде	
название	формула	pK_{a_1}	pK_{a_2}	pK_{a_1}	pK_{a_2}
4,4′-Диаминодифениламин	$H_2N-C_6H_4-NH-C_6H_4-NH_2$	11,41	9,68	5,86	4,53
4,4′-Диаминодифенилсульфид	$H_2N-C_6H_4-S-C_6H_4-NH_2$	9,02	7,24	4,03	2,68
4,4′-Диаминодифенилсульфон	$H_2N-C_6H_4-SO_2-C_6H_4-NH_2$	6,35	5,05	2,01	1,02
3,3′-Диаминодифенилсульфон	$H_2N-C_6H_4-SO_2-C_6H_4-NH_2$			3,07	1,92
1,1-*бис*-(4-Аминофенил)циклогексан	$(H_2N-C_6H_4)_2C_6H_{10}$	9,78	8,93	4,60	3,96
Анилинфлуорен	$(H_2N-C_6H_4)_2C_{13}H_8$	9,13	8,35	4,12	3,53

Диамин		Константы ионизации			
		в нитрометане		в воде	
название	формула	pK_{a_1}	pK_{a_2}	pK_{a_1}	pK_{a_2}
Анилинантрон		8,66	7,84	3,77	3,13
Анилинфталеин		8,16	7,40	3,38	2,80
Имид анилинфталеина		8,69	7,69	3,78	3,02
1,4-*бис*-(4′-Аминофенокси)бензол		9,80	9,26	4,63	4,22

ОСНОВНОСТЬ АРОМАТИЧЕСКИХ ДИАМИНОВ

Основность ароматических диаминов определяли потенциометрическим титрованием в нитрометане [113] и пересчитывали для водной среды.

10 мл 0,0025 М раствора диамина в нитрометане титровали 0,38 М раствором $HClO_4$ при 25,0 ± 0,3 °С с помощью pH-метра ЛПУ-01 с применением стеклянного и каломельного электродов. Для расчета первой и второй констант ионизации (pK_{a_1} и pK_{a_2}) использовали значения pH в точке 50%- и 150%-ной нейтрализации ($pH_{0,5}$ и $pH_{1,5}$). Расчет поправки, учитывающей взаимное влияние констант pK_{a_1} и pK_{a_2}, проводили, исходя из разности $\Delta pH = (pH_{0,5} - pH_{1,5})\,\beta$, где β — наклон кривых титрования в координатах pH — lg (B/BH^+). По формуле

$$pH_{0,5} - pK_{a_1} = \lg \frac{\text{antilg}\,\Delta\,pH}{(\text{antilg}\,\Delta\,pH) - 3}$$

определяли величину $pH_{0,5} - pK_{a_1}$ и после умножения ее на β получали поправку, которую вычитали из $pH_{0,5}$ или прибавляли к $pH_{1,5}$ для получения величин pK_{a_1} и pK_{a_2} соответственно. По уравнению, отражающему прямолинейную зависимость между основностью аминов в воде и нитрометане [114],

$$pK_a\,(H_2O) = 0{,}76pK_a\,(CH_3NO_2) - 2{,}82$$

были рассчитаны $pK_a(H_2O)$ ароматических диаминов.

В табл. 7.7 приведены константы ионизации ряда ароматических диаминов, которые определяли указанным выше методом. Как видно из этой таблицы, наибольшей основностью обладают *п*-фенилендиамин, 4,4'-диаминодифениламин, 4,4'-диаминодифенилэтан и 4,4'-диаминодифенилоксид, а наименее основными являются диаминодифенилсульфоны, анилинфталеин и анилинантрон, содержащие полярные карбонильные группы в составе кардовых групп.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Encyclopedia of Chemical Technology, 1st ed., Vol. 10, R. E. Kirk, D. F. Othmer, Eds., Wiley, New York, 1953, p. 378; see also op. cit, 2nd ed., Vol. 15, 1968, p. 216.
2. Encyclopedia of Chemical Technology, 2st ed., Vol. 3, R. E. Kirk, D. F. Othmer, Eds., Wiley, New York, 1964, p. 408.
3. *Kouris C. S.*, Dyestuffs, 44, 3 (1963).
4. *Butler C. L., Jr., Adams R.*, J. Am. Chem. Soc., 47, 2610 (1925).
5. Encyclopedia of Chemical Technology, 2st ed., Vol. 3, R. E. Kirk, D. F. Othmer, Eds., Wiley, New York, 1964, pp. 413—414.
6. *Дармшродер Р. Е., Петерсон В. Д.*, «Синтезы органических препаратов», сб. 3, ИЛ, М., 1952, стр. 104.
7. *Demers F. X., Jr., Fink T. R.*, пат. США 2938054 (1960); С. А., 54, 19592d (1960).
8. *Jones R. G., McLaughlin K. C.*, Org. Syn., Coll. Vol., 4, 824 (1963).
9. *Hinsberg O.*, Ann., **237**, 340 (1887).
10. *Morrison D. C.*, J. Am. Chem. Soc., **76**, 4483 (1954).
11. *Van Allan J. A., Deacon B. D.*, Org. Syn., Coll. Vol., 4, 569 (1963).
12. *Davoll J.*, J. Chem. Soc., **1960**, 308.
13. Encyclopedia of Chemical Technology, 2nd ed., Vol. 2, R. E. Kirk, D. F. Othmer, Eds., New York, 1963, p. 76; see also op. cit., p. 332.
14. *Quick A. J.*, J. Am. Chem. Soc., 42, 1033 (1920).
15. *Мартин Е. Л.*, «Синтезы органических препаратов», сб. 2, ИЛ, М., 1949, стр. 509.
16. *Vogel A. I.*, A Text-book of Practical Organic Chemistry, Longmans Green, London, 1956.
17. *Adams D.A.W., Greaves H., Harrington T., Holmes P. C., Livingston A. Y.*, Off. Tech. Serv. Ret. PB 85687 (1947); BIOS Final Rep. No. 1153, p. 261.
18. *Andrews D. B., et al.*, «German Dyestuff Intermediates», Field Information Agency, Tech. Rep. No. 1313, Vol. I, pp. 29, 175, 229, 231 (1948).
19. Франц. пат. 788348 (1935).
20. *Levy J.*, пат. США 3230259 (1966).

21. Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Vol. 13, Urban and Schwarzenberg, Münich, 1962, p. 488.
22. *Bryan W. H.*, Anal. Chem., **36** (10), 2025 (1964).
23. *Крешков А. П., Быкова Л. Н., Певзнер И. Д.*, Ж. аналит. химии, **19**, 890 (1964); ДАН СССР, **150**, 99 (1963).
24. *Крешков А. П., Алдарова Н. Ш.*, Изв. ВУЗов, Хим. и химич. технология, **8**, 316 (1965).
25. *Mark H. B., Jr.*, Anal. Chem., **36**(4), 940 (1964).
26. *Groggins P. H.*, Unit Processes in Organic Synthesis, 4th ed., McGraw-Hill, New York, 1953.
27. *Benner R. G., Stevenson A. C.*, пат. США 2619503 (1952).
28. *Graham D. E.*, пат. США 2894036 (1959); C. A., **53**, 16060A (1959).
29. *Albright L. F., Van Munster F. H., Forman J. C.*, Chem. Eng., Nov. 6, 1967, p. 251.
30. *Pietra S.*, Ann. Chim. (Rome), **45**, 850 (1955).
31. *Kuhn L. P.*, пат. США 2768209 (1956).
32. Англ. пат. 705919 (1954).
33. *Neilson T., Wood H. C. S., Wylie A. G.*, J. Chem. Soc., **1962**, 371.
34. Англ. пат. 794639 (1958).
35. *Scheneck L. M., Bloom A.*, пат. США 2950319 (1960).
36. Technical Data Sheet 761-1, *m*-Phenylendiamine, 1961 Allied Chemical Corp., National Aniline Division.
37. *Bramer H. V., Magoffin J. E., Clemens M.*, пат. США 2578328 (1951).
38. *Paul L.*, Z. angew. Chem., **10**, 145 (1897).
39. *Norris J. E., Cummings E. O.*, Ind. Eng. Chem., **17**, 305 (1925).
40. *Крешков А. П., Быкова Л. Н., Певзнер И. Д.*, ДАН СССР, **150**, 99 (1963).
41. *Booth C. F.*, пат. США 1954469 (1934).
42. *Dreyfus H.*, пат. США 2010067 (1935).
43. Пат. ФРГ 1205975 (1965).
44. *Erickson F. B.*, пат. США 2818433 (1957).
45. *Кучинский В. Н., Гриз В. Е.*, Нефтехимия, **2**, 624 (1962).
46. Франц. пат. 1335124 (1963).
47. Пат. ФРГ 1179945 (1964).
48. Франц. пат. 1376288 (1964).
49. Пат. ФРГ 1210872 (1966).
50. Франц. пат. 1398418 (1965).
51. *Литвиненко Л. М., Левченко Н. Ф.*, ЖОХ, **29**, 3079 (1959).
52. *Scheddel R. T.*, Anal. Chem., **30**, 1303 (1958).
53. Analytical Method No. 55616, The Dow Chemical Company, Midland Mich., Jan. 8, 1967.
54. «*p,p'*-Methylenedianiline», Technical Service and Development, The Dow Chemical Company, Midland. Mich.
55. *Towle J. L.*, пат. США 3140316 (1964).
56. *Reynolds G. A.*, J. Am. Chem. Soc., **73**, 4996 (1951).
57. *Martin K. V.*, J. Am. Chem. Soc., **80**, 233 (1958).
58. *Balcom D., Furst A.*, J. Am. Chem. Soc., **75**, 4334 (1953).
59. *Сёренсон У., Кемпбел Т.*, Препаративные методы химии полимеров, ИЛ, М., 1963.
60. *Bach H. C.*, ACS Polymer Preprints, **7**(1), 576 (1966); ibid., **8** (1), 610 (1967); *Bach H. C., Black W. B.*, J. Polymer Sci., **C22** (2), 799 (1969).
61. *Сантурри П., Роббинс Ф., Стуббингс Р.*, «Синтезы органических препаратов», сб. 12, «Мир», М., 1964, стр. 28.
62. *Stephens C. W.*, пат. США 3049518 (1962).
63. *Preston J.*, J. Polymer Sci., **A1**, 4, 529 (1966); *Preston J.*, пат. США 3232910 (1966).
64. *Dobinson F., Preston J.*, J. Polymer Sci., **A1**, 4, 2093 (1966).
65. *Preston J., Dobinson F.*, пат. США 3240760, 3242213 (1966).
66. *Preston J., Black W. B.*, J. Polymer Sci., **B4**, 267 (1966).
67. *Preston J., Black W. B.*, J. Polymer Sci., **A1**, 5, 2429 (1967).
68. *Preston J., DeWinter W., Black W. B.*, J. Polymer Sci., **A1**, **7**, 283 (1969).
69. *Bower G. M., Frost L. W.*, J. Polymer Sci., **A1**, **1**, 3135 (1963); *Frost L. W., Bower G. M.*, пат. США 3179635 (1965).
70. *Preston J., Smith R. W.*, J. Polymer Sci., **B**, **4**, 1033 (1966); пат. США 3354125 (1967).
71. *Rodia J. S.*, пат. США 3247165 (1966).
72. *Frost L. W., Bower G. M., Freeman J. H., Burgman H. A., Traynor E. J., Ruffing C. R.*, J. Polymer Sci., **A1**, **6**, 215 (1968).
73. *Preston J., DeWinter W., Hofferbert W. L.*, J. Heterocycl. Chem., **5**, 269 (1968).
74. *Smith R. W., Campbell C. R., Mathews M. J., III*, пат. США 3499031 (1970).
75. *Hunt W. H.*, unpublished work.
76. *Murphy J.*, unpublished work.
77. *Dahlen M. A.*, пат. США 2001526 (1935).

78. *Preston J.*, J. Heterocycl. Chem., **2**, 441 (1965).
79. *Siegrist A. E., Moergeli E., Hoelzle K.*, пат. США 2765304 (1956).
80. *Smith R. W.*, unpublished work.
81. *Hine D. W., Alheim R. J., Leavitt J. J.*, J. Am. Chem. Soc., **79**, 427 (1957).
82. *Iwakura Y., Uno K., Imai Y., Fukui M.*, Makromol. Chem., **72**, 41 (1964).
83. *Kurosaki T., Young P. R.*, J. Polymer Sci., **C**, **23**, 57 (1968).
84. *Preston J., DeWinter W., Hofferbert W. L., Jr.*, J. Heterocycl. Chem., **5**, 269 (1968).
85. *Petitcolas P., Sureau R., Frenkiel J., Goupil R.*, Bull. Soc. Chim. Fr., **1949**, 103.
86. *Морган П. У.*, Поликонденсационные процессы синтеза полимеров, «Химия», Л., 1970.
87. *Kwolek S. L., Morgan P. W., Sorenson W. R.*, пат. США 3063966 (1962).
88. *Hill H. W., Jr., Kwolek S. L., Sweeny W.*, пат. США 3094511 (1963).
89. *Edwards W. M.*, пат. США 3179614 (1965).
90. *Edwards W. M.*, пат. США 3179634 (1965).
91. *Lavan E., Markhart A. H., Kass R. E.*, пат. США 3190856 (1965).
92. *Lavan E., Markhart A. H., Kass R. F.*, пат. США 3347808 (1967).
93. *Preston J., Black W. B.*, J. Polymer Sci., B, **4**, 267 (1966); ibid., **C**, **19**, 17 (1967).
94. *Preston J., Black W. B.*, Macromolecular Syntheses, Vol. 3, Interscience, New York, 1969.
95. *Sroog C. E., Endrey A. L., Abramo S. V., Berr C. E., Edwards W. M., Oliver K. L.*, J. Polymer Sci., **A**, **3**, 1373 (1965).
96. *Sroog C. E.*, Macromolecular Syntheses, Vol. 3, Interscience, New York, 1969.
97. *Szymanski H. A., Bluemle A.*, J. Polymer Sci., **A**, **3**, 63 (1965).
98. *Szymanski H. A., Collins W., Bluemle A.*, J. Polymer Sci., **B**, **3**, 81 (1965).
99. *Irwin R. S., Sweeney W.*, J. Polymer Sci., **C**, **19**, 41 (1967).
100. *Hill H. W., Jr., Kwolek S. L., Morgan P. W.*, пат. США 3006899 (1961).
101. *Holsten J. R., Preston J., Lilyquist M. R.*, Appl. Polym. Symp., **9**, 63 (1969).
102. *Katz M.*, пат. США 2888438 (1959).
103. *Katz M., Wittbecker E. L.*, пат. США 2973333 (1961); пат. США 3089864 (1963).
104. *Wittbecker E. L., Katz M.*, J. Polymer Sci., **40**, 367 (1959).
105. *Dyer E., Hammond R. J.*, J. Polymer Sci., **A**, **2**, 1 (1964).

Список дополнительной литературы

Sax N. I., Dangerous Properties of Industrial Materials, Reinhold, New York 1957.

Список литературы к русскому изданию

106. *Schwarzenbach G., Brandenberger M.*, Helv. Chim. Acta, **20**, 1253 (1937).
107. *Hubacher M. H.*, J. Am. Chem. Soc., **73**, 5885 (1951).
108. *Виноградова С. В., Коршак В. В., Салазкин С. Н., Выгодский Я. С., Панкратов В. А., Валецкий П. М., Беридзе Л. А.*, Ароматические бифункциональные мономеры с боковыми циклическими группировками — исходные вещества для синтеза термостойких и растворимых полимеров, Тезисы доклада на Всесоюзной конференции по мономерам и вспомогательным веществам. Баку, 1969.
109. *Выгодский Я. С.*, диссертация, ИНЭОС АН СССР, М., 1967.
110. Англ. пат. 467824 (1935); С. А., **31**, 8944 (1937).
111. *Etienne A., Arcos J. C.*, Bull. Soc. Chim. Fr., **1951**, 727.
112. *Чурочкина Н. А.*, диссертация, ИНЭОС АН СССР, М., 1972.
113. *Королев Б. А., Геращенко З. В., Выгодский Я. С.*, Реакционная способность органических соединений, 8, 681 (1971).
114. *Королев Б. А., Степанов Б. И.*, Изв. ВУЗов СССР, химия и хим. технология, **11**, 1198 (1968).

БИСФЕНОЛЫ И ИХ БИСХЛОРФОРМИАТЫ

Р. Баркли, Т. Сульцберг

Robert Barclay, Jr., Thiokol Chemical Corporation, Chemical Division, Trenton, New Jersey; Theodore Sulzberg, Sun Chemical Corporation, Corporate Research Laboratory, Carlstadt, New Jersey

Бисфенолами называются органические соединения, содержащие две гидроксильные группы, непосредственно связанные с ароматическим ядром. Интерес к таким соединениям обусловлен следующими причинами: многие бисфенолы легко образуются из недорогих исходных веществ, такие соединения обладают высокой реакционной способностью и на их основе простыми способами получают высокомолекулярные линейные и сшитые полимеры. В этой главе рассматриваются бисфенолы, уже применяющиеся как исходные вещества в синтезе полимеров, а также двухатомные фенолы, которые представляют потенциальный интерес для использования в химии полимеров. При выборе бисфенолов для обсуждения естественно возможен элемент случайности, авторы остановили свое внимание на одиннадцати бисфенолах *, на основе которых главным образом и получены наиболее известные полимеры (многие из них описаны ** в книге Моргана [1]).

I. БИСФЕНОЛ А

А. Введение

Одним из основных бисфенолов, играющих громадную роль в поликонденсационных полимерах, является 2,2-*бис*-(4-оксифенил)пропан. В Европе это соединение часто называют дианом, принятое для него тривиальное название в США — бисфенол А. Буква А отражает основной способ его получения с использованием фенола и ацетона. (Тривиальные названия: бисфенол С, бисфенол F и бисфенол S — обычно относятся к бисфенолам, синтезированным из циклогексанона, формальдегида и серной кислоты соответственно.)

Впервые бисфенол А был получен в 1891 г. Дианиным [2] взаимодействием фенола с ацетоном в присутствии соляной кислоты как катализатора. По сути дела, история его развивалась параллельно с развитием химии конденсационных полимеров, однако известны и некоторые другие области его применения, например в качестве антиоксиданта. Промышленное производство бисфенола А началось вскоре после того, как Битти [3] показал, что полимеры из бисфенола А и формальдегида отличаются прочностью, прозрачностью и светлой окраской. Производство бисфенола А в Германии началось в 1923 г. на фирме Chemische Werke Albert [4], где его использовали в качестве исходного вещества в синтезе модифицированных фенольных смол, известных под названием «Альбертолс»; в США аналогичные смолы выпускались под маркой «Амберол». Хотя впервые в производстве бисфе-

* Синтез и свойства бисфенолов рассмотрены также в ряде книг [283, 284].— *Прим. перев.*

** Полимеры на основе бисфенолов подробно рассмотрены в книгах Коршака и Виноградовой [234, 282] и Пакена [283].— *Прим. перев.*

30—01030

нола А в качестве катализатора использовали соляную кислоту, наиболее часто в те годы в качестве конденсирующего агента применяли серную кислоту, что объясняется как меньшей летучестью последней, так и тем, что она не так сильно корродирует аппаратуру, как соляная кислота. При применении серной кислоты получаемый продукт с трудом поддается очистке, однако бисфенол А средней степени чистоты вполне годился для получения бисфенолформальдегидных полимеров. (В обзоре [5] имеются ссылки на некоторые патенты по способу синтеза с использованием серной кислоты.)

Для получения эпоксидных смол, промышленное производство которых началось вскоре после окончания второй мировой войны, потребовался уже более чистый бисфенол А. Однако наиболее остро вопрос получения бисфенола А с очень высокой степенью чистоты (≥99%) встал только в связи с разработкой новых линейных полимеров и в первую очередь поликарбонатов. Наилучшим способом синтеза его оказалась конденсация ацетона с большим избытком фенола (7,5 моля) в присутствии безводного хлористого водорода при 35—40 °С, приводящая к образованию кристаллического молекулярного соединения фенола и бисфенола А; фильтрат же, содержащий побочные продукты, повторно используют [6]. Выход чистого бисфенола (т. пл. 157,3 °С) после отгонки фенола достигает 74%, дополнительное количество его получают при повторном использовании фильтрата.

Как полагают [7], механизм образования бисфенола А заключается в электрофильной атаке протонированной молекулы ацетона ароматического ядра с последующим кислотно каталитическим отщеплением воды и образованием катиона **1**.

$$HO-C_6H_4-C^{+}(CH_3)_2$$

1

Через такое промежуточное соединение образуется не только бисфенол А (**2**), но и оба главных побочных продукта, а именно 2,4′-изомер бисфенола (**3**) и трисфенол (**4**). Соединение Дианина (**5**), являющееся третьим важным побочным продуктом, может получаться в результате реакции фенола и окиси мезитила. Не должно вызывать удивления то обстоятельство, что практически все реакции, которые связывают указанные соединения, являются обратимыми. Так, было показано, что **2** и **3** могут находиться в равновесии друг с другом в фенольном растворе, содержащем хлористый водород, причем доля **2** уменьшается с повышением температуры [8]. При синтезе в лаборатории обычно концентрация **3** выше равновесной, но эта избыточная часть превращается в **2** [8, 9]. Вместе с тем отмечена тенденция

HO–C₆H₄–C(CH₃)₂–C₆H₄–OH **2** HO–C₆H₄–C(CH₃)₂–C₆H₄(o-OH) **3**

4 **5**

к накоплению **5** при повторных циклах, соединение же **3** и вещество, которое оказалось 2,2′-изомером, гладко превращаются в бисфенол А [10]. В современных способах производства бисфенола А предусмотрена стадия кристаллизации.

Другим существенным достижением в совершенствовании технологии производства бисфенола А явилось открытие [11] эффекта ускорения многими соединениями двухвалентной серы кислотнокаталитической реакции кетона с фенолом. Наиболее подробно изучено действие таких промоторов, как, например, меркаптаны [11] и меркаптоалифатические кислоты [12]. Действие их основано на образовании промежуточных меркаптолов или полумеркаптолов [13], которые, как считают, обладают более высокой реакционной способностью, чем сами кетоны. Благодаря использованию промоторов удается проводить реакцию с достаточной скоростью при сравнительно низких температурах и тем самым избежать в значительной степени образования **3** и других побочных продуктов.

Разработаны непрерывные процессы, основанные на катализе хлористым водородом в присутствии меркаптанов или без них [14, 15]. В таких процессах обязательна стадия нейтрализации и/или отдувки катализатора. Наиболее хорошим катализатором в непрерывном процессе является нерастворимая, сильнокислотная катионообменная смола [16], например сополимер стирола и дивинилбензола. Реакционную смесь просто прокачивают с помощью насоса через слой катализатора, при этом в значительной степени отпадают проблемы, связанные с коррозией аппаратуры и регенерацией катализатора. В непрерывном процессе производства бисфенола А [18, 19] применяется также промотированная катионообменная смола, которую получают частичной этерификацией сульфокислотных групп низшим алифатическим меркаптаном [17].

Бисфенол А можно получать также взаимодействием фенола с ацетоном в присутствии как катализатора оснований, однако такой процесс идет длительно при высоких температурах и не имеет никаких очевидных преимуществ перед кислотнокаталитическим способом [20].

Способ очистки бисфенола А естественно зависит от способа его синтеза. В разд. I,Б указаны наиболее распространенные и важные способы очистки.

Кроме реакции ацетона с фенолом, являющейся наиболее важной препаративной методикой синтеза бисфенола А и единственно применяющимся в промышленности способом его получения, в литературе описаны и другие способы его синтеза. Один из них — это модификация хорошо известного способа производства фенола и ацетона кислотнокаталитической перегруппировкой гидроперекиси кумола [21, 22]

$$C_6H_5-C(CH_3)_2-OOH \xrightarrow{H^+} C_6H_5-OH + CH_3COCH_3$$

После окончания разложения гидроперекиси процесс продолжают в более жестких условиях, причем, как правило, в присутствии добавок меркаптана, достигая стехиометрического соотношения реагентов добавлением фенола [23] или удалением ацетона [24]. Выход бисфенола А достигает 96% [23].

Поскольку *п*-изопропенилбензол может в присутствии протона превращаться в катион **1**, то неудивительно, что в кислых условиях он реагирует с избытком фенола с образованием бисфенола А; выход превышает 80% [25]. Аналогичные результаты получаются при использовании линейного димера *п*-изопропенилфенола, представляющего собой смесь с преимущественным содержанием 2,4-*бис*-(4-оксифенил)-4-метилпентена-1 [26, 27].

Многие соединения, которые можно рассматривать и как функциональные производные ацетона, служат исходными веществами в синтезе

бисфенола с участием фенола и сильной кислоты как катализатора, в их числе 2,2-*бис*-(алкилтио)пропаны [28], изопропенилацетат [29], метилизопропениловый эфир [30] и 2-хлорпропен [31, 32]. Более перспективными исходными соединениями, однако, являются аллен, метилацетилен и их смеси. Эти вещества получаются в нефтехимической промышленности при крекинге изобутилена или пропилена, и при реакции их с фенолом бисфенол А образуется с высоким выходом. Наиболее часто в качестве катализатора применяются соединения на основе трехфтористого бора [33], используются также сильнокислотные катионообменные смолы [34]. В работах советских авторов [35, 36] показано, что этот способ по экономичности может конкурировать с обычным методом, основанным на использовании ацетона.

Потребность США в бисфеноле А в 1968 г. составляла 65 тыс. т, а производственные мощности в 1969 г. достигли 86,5 тыс. т. Около 75% всего производимого бисфенола А используется в синтезе эпоксидных смол, а 18% — в производстве поликарбонатов [37].

Бисфенол А не отличается заметной токсичностью. Однократные воздействия его паров, вероятно, неопасны. Он может вызывать несильное раздражение кожи, удаляют его промывкой водой с мылом. Так как бисфенол А оказывает вредное воздействие на глаза, после контакта с ним рекомендуется промыть глаза и обратиться за помощью к врачу [38].

Б. Синтез

Бисфенол А, выпускаемый промышленностью, отличается высокой степенью чистоты. При необходимости его можно дополнительно очистить перекристаллизацией из толуола [39] или хлорбензола [40].

Ниже приведены четыре примера *, отражающие наиболее важные варианты общего способа синтеза бисфенола А из фенола и ацетона. В первых двух примерах синтез ведут при небольшом избытке фенола и выделяют получающийся бисфенол А непосредственно экстракцией примесей хлороформом или перекристаллизацией основного вещества из толуола. В двух последних примерах используют больший избыток фенола и бисфенол А очищают перекристаллизацией его аддукта с фенолом. Первые три способа применяют в препаративной практике, тогда как четвертый, по-видимому, близок способу получения бисфенола А в промышленности.

Для синтеза бисфенолов необходимо пользоваться свежеперегнанным фенолом, причем желательно синтез вести в атмосфере инертного газа, азота или аргона.

1. СПОСОБ ДУНКАНА И ВИДИГЕРА [41]

В стеклянную колбу емкостью 3 л, снабженную мешалкой, холодильником и барботером для подачи газа, помещают 775 г 36,5%-ной соляной кислоты, 790 г (8,4 моля) фенола, 232 г (4,0 моля) ацетона, 137 г *о*-дихлорбензола и 8,4 г *н*-октилмеркаптана. Реакцию ведут в токе безводного хлористого водорода. Колбу помещают в водяную баню, предварительно нагретую до 40 °С. В течение 1 ч температуру в бане поднимают до 50 °С, выдерживают реакционную смесь при этой температуре в течение 4 ч, понижают температуру до 40 °С также в течение 1 ч. Разбавляют полученную реакционную массу 200 мл хлороформа и фильтруют. Осадок на фильтре промывают пять раз хлороформом порциями по 100 мл, а затем 1 л воды и сушат. Выход бисфенола А составляет 716 г (78,5%), т. пл. 157 °С.

*Способы получения бисфенола А отражены также в книге Верховской [285].— *Прим. перев.*

Дополнительное количество смеси бисфенолов (128 г) получают перегонкой органической фазы, состоящей из фильтрата и хлороформа, использовавшегося для промывки.

2. СПОСОБ ДЕ ЙОНГА [42]

К раствору 395 г (4,2 моля) фенола в 736 г толуола, охлажденному до 20 °С, при перемешивании добавляют 522 г 77,5%-ной серной кислоты и 1,5 мл тиогликолевой кислоты, поддерживая при этом температуру 20 °С. В течение 3 ч к перемешиваемой смеси при 25 °С добавляют 116 г (2,0 моля) ацетона. Смесь перемешивают еще в течение 7 ч при 35 °С, затем разбавляют 1060 г воды и нагревают до 82 °С, получая прозрачный раствор. Водный слой, содержащий основную часть серной кислоты, выбрасывают. К органической фазе добавляют 1 л воды, после чего маленькими порциями вносят твердый бикарбонат натрия, доводя pH до 4. При перемешивании смесь охлаждают в течение 3 ч до 25 °С, при этом бисфенол А кристаллизуется. Выпавший дифенилолпропан отделяют на центрифуге и высушивают. Выход его равен 425 г (93%), т. пл. 156,4—158 °С.

По данным анализа, в толуольном маточном растворе содержится 14 г фенола и 17,4 г бисфенола, а в водном слое — 10,2 г фенола и 7,6 г фенолсульфокислоты.

3. СПОСОБ СТОССЕРА И ЗОММЕРФЕЛЬДА [6]

В стеклянную колбу, снабженную мешалкой, холодильником, термометром и барботером для подачи газа, загружают 530 г (5,6 моля) фенола *и 43,5 г (0,75 моля) ацетона. Смесь нагревают до 40 °С и при перемешивании* при этой температуре вводят 13 г хлористого водорода. При перемешивании выдерживают реакционную смесь в течение 19 ч при 35—40 °С, при этом продукт кристаллизуется. Полученную массу фильтруют и промывают осадок на фильтре 150 г расплавленного фенола при 42—45 °С. (Необходимо следить, чтобы температура была не выше и не ниже указанной, так как растворимость кристаллов резко улучшается при повышении температуры, а при более низких температурах замерзает фенол.) Из полученного комплекса бисфенол А выделяют постепенным нагреванием в вакууме 3 мм рт. ст. до температуры в бане 210 °С, удаляя в таких условиях фенол. Выход бисфенола А составляет 127,3 г (74%), т. пл. 157,3 °С.

Фильтрат и фенол, использовавшийся для промывки, объединяют. При нагревании в вакууме (20 мм рт. ст.) при 60—65 °С из них отгоняют хлористый водород и воду. При повторном использовании из такого фильтрата получают дополнительное количество бисфенола А высокой степени чистоты.

4. СПОСОБ ГРОВЕРА И РИЧАРДСОНА [19]

Разработанный Гровером и Ричардсоном непрерывный способ — это по существу модифицированный способ Эйпела и др. [18]. В качестве катализатора применяется сульфированный сополимер стирола с дивинилбензолом, дауэкс 50-Х-4, в котором около 20% сульфокислотных групп этерифицированы меркаптоэтанолом. Такой катализатор можно приготовить в лабораторных условиях путем кипячения ионообменной смолы (в H^+-форме), высушенной азеотропной отгонкой воды с *н*-гептаном, и меркаптоэтанола до выделения расчетного количества воды [17].

Установка делится на несколько зон: реакционную зону, концентратор, зону кристаллизации, зону отделения твердого вещества от жидкости, зону

конечного испарения—и включает также реактор, в котором проводится перегруппировка. В реакционную зону поступают свежий фенол и ацетон вместе с рециркулированными фенолом, ацетоном, бисфенолом А и побочными продуктами. Загрузочная смесь обычно содержит 84,7% фенола, 4,5% ацетона, 0,1% воды, 6,4% бисфенола А и 4,3% побочных продуктов. Реакционная зона представляет собой удлиненную камеру с закрепленным слоем катализатора; при температуре 75 °С и продолжительности пребывания в реакционной зоне 1 ч около половины всего количества ацетона расходуется на получение бисфенола А. Выходящий из реакционной зоны поток проходит через концентратор, в котором при высокой температуре и остаточном давлении 200 мм рт. ст. достигается удаление избыточного ацетона, воды и части фенола. Полученный концентрат направляется в зону кристаллизации, где после охлаждения до примерно 40 °С начинается кристаллизация аддукта бисфенола А с фенолом. Образующаяся кашеподобная масса направляется в зону разделения, где кристаллический продукт выделяется с помощью центрифугирования, промывается при температуре около 40 °С фенолом, после чего идет в зону окончательного испарения. При нагревании продукта в этой зоне при температуре не выше 200 °С в вакууме, достаточном для полного удаления фенола, получается бисфенол А очень высокой степени чистоты *. Фильтрат и фенол, использовавшийся при промывке продукта в зоне разделения, объединяют, получая смесь, содержащую около 86,4% фенола, 7,0% бисфенола А и 6,6% побочных продуктов. Такую смесь вводят в реактор для перегруппировки, содержащий катализатор, и нагревают при 75 °С. Получают смесь, содержащую 86,1% фенола, 8,3% бисфенола А и 5,6% побочных продуктов, которую направляют в питательный резервуар, а оттуда в реакционную зону. Хотя на первый взгляд изменение в составе смеси малозначительно, при перегруппировке удается существенно уменьшить равновесную концентрацию побочных продуктов в рециркуляте, поступающем в реакционную зону.

К числу вспомогательного оборудования относятся дистилляционные колонки, предназначенные для удаления воды из отгона, получающегося в концентраторе, для повторного использования его в реакционной зоне.

II. БИСФЕНОЛ С

А. Введение

Впервые 1,1-*бис*-(4-оксифенил)циклогексан был синтезирован в 1910 г. Шмидлином и Лангом [43] взаимодействием фенола с циклогексаноном в присутствии серной кислоты как катализатора [43]. В основе его получения лежат по существу те же реакции, что и при синтезе бисфенола А, причем образование бисфенола С идет очень легко [44]. Поликарбонат на основе бисфенола С привлек к себе наибольшее внимание в Советском Союзе (в СССР он известен как илон) [45]. Тем не менее в литературе отсутствуют достаточно подробные описания синтеза такого мономера. В приведенных ниже примерах описан синтез этого бисфенола в присутствии как катализатора кислоты и основания и способ очистки бисфенола **.

* Кристаллизация бисфенола А из 15—20%-ного водного раствора уксусной кислоты (с активированным углем), затем из толуола (с окисью алюминия) и последующая возгонка при 150—160 °С (в печи)/0,01 мм рт. ст. позволят получить бисфенол с т. пл. 161—162 °С (после кристаллизации) и 165—167 °С (после возгонки) [286].— *Прим. перев.*

** Описана кристаллизация бисфенола С последовательно из толуола (на 1 г бисфенола 30 мл, с Al_2O_3) и 75—80%-ного водного метанола (на 1 г бисфенола 10 мл, с угольной пылью), т. пл. 189—190 °С [287].— *Прим. перев.*

Б. Синтез

1. СПОСОБ МАЙЕРА И ШНЕЛЛА [46]

К раствору 400 кг (4250 молей) фенола с 78 кг (790 молей) циклогексанона, охлажденному до 10 °С, добавляют 80 кг 38%-ной соляной кислоты. В результате экзотермической реакции температура реакционной смеси самопроизвольно повышается до примерно 65 °С. Смесь, которая спустя 15—20 ч затвердевает в кристаллическую массу, выдерживают в течение 6 суток. Затем ее нагревают, пропуская пар, и при перемешивании добавляют 60 кг 50%-ного едкого натра. После того как смесь становится жидкой, нижний водный слой удаляют. Затем органическую фазу перемешивают при 90 °С с 500 кг воды и оставляют в горячем состоянии для расслаивания. Горячий органический слой, который теперь находится уже внизу, фильтруют и охлаждают. По окончании кристаллизации продукт отделяют в центрифуге, получая 252 кг кристаллического вещества и 250 кг водного фенола. При разгонке этого кристаллического продукта отгоняют 50,4 кг фенола, а в остатке получают 176 кг (82%) бисфенола С с т. пл. 186 °С. В результате разгонки маточного раствора получают 175,8 кг фенола и 16,4 кг смеси изомерных бисфенолов. Экстракцией объединенных водных слоев получают еще 35,8 кг фенола.

2. СПОСОБ БЕНДЕРА, КОУНТА И ЭЙПЕЛА [20]

В трехгорлую колбу емкостью 3 л, снабженную мешалкой, термометром и обратным холодильником, загружают 1410 ч. (14,98 моля) фенола, расплавленного при нагревании до 50—60 °С. К нему медленно при температуре не выше 100 °С добавляют при перемешивании 726 ч. едкого кали 85%-ной чистоты в виде чешуек. Добавляют 490 ч. (4,99 моля) циклогексанона и при перемешивании нагревают реакционную смесь до кипения при температуре 145 °С в бане и 105 °С в парах. Кипячение продолжают в течение 24 ч, причем в конце реакции температура реакционной массы составляет 140 °С, а температура паров 101 °С. После охлаждения к реакционной смеси осторожно добавляют 6 н. соляную кислоту до pH 2. Выпавший осадок отфильтровывают и промывают дистиллированной водой до отрицательной реакции на ионы водорода и хлора. Высушенное твердое вещество нагревают в вакууме (20 мм рт. ст.) при повышении температуры до 260 °С. Остаток после разложения растворяют в равном количестве кипящего толуола и охлаждают полученный раствор до комнатной температуры. Получают кристаллический бисфенол С желтовато-коричневого цвета, т. пл. 187 °С. Выход его составляет 85%.

III. БИСФЕНОЛ F

А. Введение

На реакции фенола с формальдегидом основано получение фенольных смол. В этой главе главным образом будет рассмотрен препаративный способ синтеза *бис*-(4-оксифенил)метана, широко известного как бисфенол F [47]. Вследствие малого размера молекул формальдегида (в отличие от высших альдегидов и кетонов) он весьма легко присоединяется в *орто*-положение фенола. Поэтому, хотя бисфенол F был выделен из продуктов реакции фенола с формальдегидом еще в 1892 г., разработка синтетического способа получения такого бисфенола продвигалась очень медленно.

Так как в реакции с формальдегидом фенол ведет себя как ди- или даже трифункциональное соединение, то при их взаимодействии преимущественно

образуются полимеры. Обычные фенольные смолы представляют собой твердые конденсационные продукты относительно низкого молекулярного веса, которые после смешения с наполнителями и в ряде случаев с отвердителями, например гексаметилентетрамином, отверждают в форме до получения сшитых, трехмерных продуктов. На практике желательно отверждение проводить как можно быстрее. Поэтому предпочитают получать фенольные смолы с высоким содержанием *орто*-замещенных соединений (**6**), так как

6

при отверждении более реакционноспособным является *пара*-положение фенольного ядра. (В статьях [48, 49] можно найти ссылки на работы Бендера и других исследователей в этой области.) Образование *орто*-замещенных структур облегчается в присутствии таких двухвалентных катионов, как магний и цинк, которые, как полагают, образуют хелатные циклы с фенольным гидроксилом и *о*-оксиметильной группой. Как было показано в 1967 г., замещение в *пара*-положение идет лучше в присутствии сильнокислотных катализаторов при низких температурах и в присутствии спиртов [49]. Если учесть вышесказанное, не вызовет удивления тот факт, что в опубликованных методиках синтеза бисфенола F из фенола и формальдегида выход его обычно очень низкий (например, 22%) [50]. Неочищенные продукты синтеза, однако, преимущественно состоят из смеси изомерных диоксидифенилметанов, причем в результате разгонки получают вещества, пригодные для использования в синтезе полимеров [51]. Было показано [52], что доля 4,4′-изомера увеличивается при использовании вместо формальдегида диметилолмочевины. Механизм этой реакции весьма сложный [53], близкие результаты получаются, если в качестве исходных веществ применять смесь мочевины с формальдегидом [54].

Предложены различные косвенные способы синтеза бисфенола F, например взаимодействие 2,6-дихлорфенола с 2,6-дибром-4-оксиметилфенолом с последующим дегалогенированием образующегося бисфенола на никеле Ренея [55]

$$\text{HO}-C_6H_2Br_2-CH_2OH + C_6H_3Cl_2-OH \xrightarrow{POCl_3}$$

$$\rightarrow \text{HO}-C_6H_2Br_2-CH_2-C_6H_2Cl_2-OH \xrightarrow[\text{NaOH}]{\text{никель Ренея}} \text{HO}-C_6H_4-CH_2-C_6H_4-OH$$

Левин и Темин [56] синтезировали бисфенол F каталитическим гидрированием 4,4′-диоксибензофенона (см. разд. IX). Бендер [57] получал этот бисфенол по следующей схеме:

$$C_6H_5-CH_2-C_6H_5 \xrightarrow{HNO_3} O_2N-C_6H_4-CH_2-C_6H_4-NO_2 \xrightarrow[H_2O,\ CH_3COOH]{Fe,\ HCl}$$

$$\rightarrow H_2N-C_6H_4-CH_2-C_6H_4-NH_2 \xrightarrow{HNO_2}$$

$$\rightarrow HO-C_6H_4-CH_2-C_6H_4-OH$$

Однако до настоящего времени производство чистого бисфенола F отсутствует, хотя фенольные смолы, содержащие большое количество диоксидифенилметанов, играют важную роль в эпоксидных смолах.

Б. Синтез

По литературным данным [55], температура плавления чистого бисфенола F составляет около 158 °С. Однако по данным растворимости чистота такого продукта не превышает 95% [57]. Чистый *бис*-(4-оксифенил)метан с т. пл. 162—163 °С получен двойной перекристаллизацией неочищенного продукта сначала из смеси *н*-бутанола с толуолом при комнатной температуре, а затем из чистого толуола. Было установлено, что в условиях кристаллизации, которые применялись раньше для его очистки, бисфенол F частично разлагается *.

1. РЕАКЦИИ ФЕНОЛА С ФОРМАЛЬДЕГИДОМ

а. Способ Партянского [49]

Смесь 100 ч.(1,06 моля) фенола, 7 ч. (0,21 моля) 91%-ного параформальдегида, 14 ч. 37%-ной соляной кислоты и 100—150 ч. 50%-ного этанола выдерживают при комнатной температуре в течение 25 суток. Выход 4,4'-диоксидифенилметана составляет 85—90%. (Никаких более подробных сведений об условиях синтеза и выделения продукта не приводится.)

б. Способ Фарнхэма и Клозека [50]

К перемешиваемой смеси 2000 г (21,25 моля) фенола, 2700 г 37%-ной соляной кислоты и 1300 г воды по каплям добавляют 292 г 37%-ного формалина (108 г, или 3,60 моля, формальдегида). Продолжительность прикапывания составляет 1 ч, температура при этом равна 25—30 °С. Перемешивание прекращают и выдерживают реакционную смесь в течение 1,5 ч. Верхний органический слой отделяют, промывают его один раз водой, после чего упаривают в вакууме (50 мм рт. ст.) при постепенном подъеме температуры до 180 °С. В остатке получают 633 г продукта.

(Анализ порции такого остатка с помощью фракционной разгонки показывает, что содержание в нем бисфенола с т. кип. 170—210 °С/0,5 мм рт. ст. составляет 65,7%. По оценке температурного интервала плавления содержание в продукте 4,4'-диоксидифенилметана составляет около 53%.)

200 г остатка растворяют при нагревании в 150 мл 40%-ной уксусной кислоты. При охлаждении получают 49,5 г (22%) бисфенола F с т. пл. 156—158 °С.

2. РЕАКЦИЯ ФЕНОЛА И ДИМЕТИЛОЛМОЧЕВИНЫ [52]

Диметилолмочевину дважды перекристаллизовывают из спирта, получая чистый продукт с т. пл. 125—126 °С.

Смесь 3000 г (31,88 моля) фенола и 10 мл концентрированной соляной кислоты нагревают до 45 °С. При энергичном перемешивании к ней в течение 1 ч добавляют суспензию 300 г (2,50 моля) диметилолмочевины в 600 мл воды, поддерживая при этом температуру в интервале 45—60 °С. При после-

* Описана очистка бисфенола F последовательной кристаллизацией из 15%-ного водного раствора уксусной кислоты с активированным углем, затем из толуола с Al_2O_3 с последующей возгонкой при 150° (в печи)/$4 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст., т. пл. 162—163 °С [286].— *Прим. перев.*

дующем перемешивании в течение 45 мин температура понижается до 40 °С, после этого реакционную смесь нагревают в течение 30 мин при 60 °С, добавляют концентрированную соляную кислоту (200 мл) и продолжают кипячение в течение 1 ч. Полученную смесь разгоняют в вакууме 20—25 мм рт. ст. при постепенном повышении температуры до 130 °С; остаток дважды экстрагируют кипящей водой, после чего обрабатывают несколько раз кипящим толуолом. При охлаждении из экстрактов кристаллизуется бисфенол F в количестве 898,5 г. Перекристаллизацией из воды получают 479 г (48%) белоснежного продукта, т. пл. 154—157 °С. Более чистый бисфенол (т. пл. 159—161,5 °С) удается получить перегонкой части вещества при 237—243 °С/12—13 мм рт. ст.

3. ОЧИСТКА ПО СПОСОБУ ГЕЛЛЕРА, БОТТЕНБРУХА И ШНЕЛЛА [58]

Бисфенолы можно очищать перекристаллизацией из водных растворов, содержащих немного основания (количество основания во много раз меньше того количества, которое требуется для образования мононатриевых солей бисфенолов). В патенте Геллера и др. [58] даются примеры очистки семи бисфенолов.

Суспензию 100 г (0,50 моля) частично очищенного бисфенола F с т. пл. 157,4 °С в 300 мл воды нагревают до температуры 100 °С. Маленькими порциями к ней добавляют 45%-ный раствор гидроокиси натрия до образования прозрачного раствора, в сумме это составляет 5,5 мл раствора, или 0,093 моля, гидроокиси натрия. Раствор охлаждают, выпавший кристаллический бисфенол отфильтровывают, промывают двумя порциями воды по 300 мл каждая и сушат в вакууме при 80 °С. Выход чистого бисфенола F равен 85 г (85%), т. пл. 161,1 °С.

IV. ТЕТРАХЛОРБИСФЕНОЛ А

А. Введение

Впервые 2,2-*бис*-(4-окси-2,6-дихлорфенил)пропан, широко известный как тетрахлорбисфенол А (и тетрахлордиан), был синтезирован в 1938 г. Моссом [59]. Известны работы по исследованию возможности использования такого бисфенола и его производных в медицине. Тетрахлорбисфенол А относится к разряду практически нетоксичных веществ. Работать с ним, как, впрочем, и с другими хлорсодержащими фенолами, надо осторожно, так как он вызывает дерматит, особенно у людей с повышенной чувствительностью. Единственное важное применение тетрахлорбисфенола А связано с получением на его основе огнестойких полимеров.

Тетрахлорбисфенол А получают хлорированием бисфенола А по схеме

$$HO-C_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_4-OH \xrightarrow[\text{растворитель}]{\text{хлорирующий агент}} HO-C_6H_2Cl_2-C(CH_3)_2-C_6H_2Cl_2-OH$$

Обычно хлорируют хлором [60—63], описано использование в качестве хлорирующего агента хлористого сульфурила [64]. Хлорирование проводят в среде таких растворителей, как тетрахлорэтилен [61], водный тетрахлорэтилен [60], 1,2-дихлорэтан [63], водный бензол [62] и ледяная уксусная кислота [64, 65]. В качестве катализаторов иногда применяют кислоты Льюиса, в том числе хлорид железа(III) [66] и хлорид цинка [67].

Б. Синтез

Ниже приводится методика синтеза тетрахлорбисфенола А по Бринеру и Дитцлеру [60]. Для получения более светлого и чистого продукта добавляют воду. Роль тетрахлорэтилена, вводимого вместе с хлором, состоит в том, чтобы исключить возможность забивания трубки, через которую подают хлор; во избежание реакции фенольных групп с хлором используют стабилизатор.

Готовят смесь 228 г (1 моль) бисфенола А и 600 мл (978 г) тетрахлорэтилена, содержащего 9,8 г воды. 292 г (4,12 моля) хлора пропускают через реакционную смесь в течение 3,5 ч при 55—60 °С, регулируя скорость подачи таким образом, чтобы он только успевал поглощаться в реакционной смеси. Перед тем как поступить в реакционную смесь, хлор проходит через тетрахлорэтилен, в котором растворено 0,1% тетрахлорбисфенола А. По окончании пропускания хлора через горячую реакционную смесь барботируют азот, удаляя вместе с ним избыток хлора и растворенный хлористый водород. Охлаждают реакционную смесь до 25 °С, выпавший кристаллический тетрахлорбисфенол А отфильтровывают, после чего промывают двумя порциями тетрахлорэтилена по 50 мл каждая и четыре раза водой порциями по 100 мл. После сушки получают 275 г (75%) тетрахлорбисфенола А, т. пл. 133—134 °С.

Для определения воспроизводимости этого способа было проведено 11 опытов, в которых маточный раствор каждого из предыдущих опытов использовался в последующих экспериментах. Средний выход тетрахлорбисфенола А в такой серии был 91%, а температура плавления составляла 133—134 °С и выше.

V. ФЕНОЛФТАЛЕИН

А. Введение

Фенолфталеин (7) [68] обычно получают только одним способом, а именно взаимодействием фенола с фталевым ангидридом

2 (фенол, OH) + (фталевый ангидрид, CO–O–CO) —катализатор, Δ→ (фенолфталеин: C(C₆H₄OH)₂, O, C=O)

В некоторых работах вместо фталевого ангидрида применялся хлорангидрид фталевой кислоты, но этот способ не получил широкого распространения.

Байер, впервые получивший фенолфталеин в 1871 г., использовал в реакции в качестве катализатора серную кислоту, в дальнейшем этот способ разрабатывал Молле [69]. В качестве конденсирующих агентов применяют также хлористый цинк [70], смесь хлористого цинка с неорганическими [71] и органическими [72] сульфохлоридами, хлористый алюминий в смеси с хлорным железом [73] и смесь хлористого цинка с серной кислотой [74] и др. *

* Интересные данные об условиях получения фенолфталеина можно найти в литературном обзоре, приведенном в [288].— *Прим. перев.*

Единственным поставщиком фенолфталеина в США, по-видимому, является фирма Monsanto Chemical Company. Данные по объему его производства отсутствуют. Объем производства фенолфталеина, вероятно, невелик; в основном его применяют в качестве индикатора [75] и лекарственного препарата [76].

Б. Синтез

Ниже описана лабораторная методика синтеза фенолфталеина, позволяющая получать за один прием около 300 г неочищенного продукта. В масштабах полупромышленной установки выпуск его таким способом легко можно довести до 1,4 т. Предлагаемые методы * очистки позволяют получать фенолфталеин очень высокой степени чистоты.

1. СПОСОБ ГАМРАТА [72]

В трехгорлую колбу объемом 1 л, снабженную лопастной мешалкой, термометром и газоотводной трубкой, загружают 148 г (1 моль) фталевого ангидрида, 188 г (2 моля) фенола, 68 г (0,5 моля) хлористого цинка и 47,6 г (0,25 моля) *п*-толуолсульфохлорида. Смесь нагревают при перемешивании на масляной бане до 120 °С и выдерживают при этой температуре в течение 18 ч. К реакционной смеси добавляют 100 мл теплой воды и продолжают перемешивание до образования однородной массы. Выливают полученную смесь в 500 мл холодной воды, перемешивают в течение 10 мин и отфильтровывают. Осадок промывают на фильтре теплой водой до нейтральной реакции по метиловому оранжевому. После сушки получают 303 г (95%) технического фенолфталеина.

2. ОЧИСТКА ИЗ ЭТАНОЛА [74]

Суспензию 150 г неочищенного фенолфталеина в 110 г этанола нагревают до 60 °С, охлаждают полученный раствор до 20 °С и оставляют на 12 ч. После центрифугирования и промывки этанолом получают 140 г фенолфталеина. Его переносят в 500 г этанола, нагревают смесь до растворения, добавляют 6 г активированного угля, кипятят раствор с углем в течение 30 мин. После удаления угля фильтрацией 350 г этанола отгоняют. Выпавший при охлаждении остатка продукт отфильтровывают и снова перекристаллизовывают из этанола, после чего фенолфталеин высушивают в вакууме. Выход >90%, т. пл. 261—262 °С.

3. ОЧИСТКА ИЗ ТЕТРАГИДРОФУРАНА [77]

Растворяют при нагревании 150 г фенолфталеина в 400 мл тетрагидрофурана. Добавляют 10 г активированного угля, после дополнительного кипячения уголь отфильтровывают, а фильтрат охлаждают в течение 48 ч до 5 °С. Выпавший осадок отфильтровывают, получая 106 г комплекса 1 : 1 фенолфталеина и тетрагидрофурана. Дополнительное количество комплекса (63 г) выделяют при охлаждении фильтрата в таких же условиях. Обе фракции объединяют и после сушки в вакууме при 30 °С получают 138 г (92%) фенолфталеина, т. пл. 260,5—262,5 °С.

---

* Эффективна кристаллизация фенолфталенна из 50—60%-ного водного этанола или 80%-ного водного изопропилового спирта [287].— *Прим. перев.*

VI. БИСФЕНОЛ S

А. Введение

Впервые 4,4'-диоксидифенилсульфон, называемый часто бисфенолом S, был синтезирован Глутцем [78] в 1868 г. Этот бисфенол (8) можно получать разными путями, из них наиболее оптимальным является реакция фенола с серной кислотой и гидролиз 4,4'-дихлордифенилсульфона. Поскольку в перспективе такой бисфенол может быть весьма дешевым, подробно исследовали возможность его использования в различных областях, в том числе и в синтезе полимеров. 4,4'-Диоксидифенилсульфон применяется, в частности, в процессе лужения жести [79, 80].

По токсичности бисфенол S аналогичен другим бисфенолам, действуя раздражающе на кожу. При попадании его на кожу его тут же необходимо смыть водой. При приеме внутрь он практически нетоксичен, так как летальная доза его для крыс и кроликов составляет приблизительно 10 и 7 г на 1 кг живого веса соответственно [81].

Теоретически прямая конденсация фенола и концентрированной серной кислоты должна быть наиболее дешевым способом получения 4,4'-диоксидифенилсульфона (8). Однако в результате такой реакции образуется смесь изомеров, содержащая только 60—70% нужного соединения [82, 83].

$$HO-C_6H_5 + H_2SO_4 \longrightarrow HO-C_6H_4-SO_3H + H_2O$$

$$HO-C_6H_4-SO_3H + HO-C_6H_5 \longrightarrow HO-C_6H_4-SO_2-C_6H_4-OH + H_2O$$

8

С помощью азеотропной отгонки побочно образующейся воды со специально добавляемыми агентами можно получить более чистый продукт с повышенным выходом [83]. На различии в растворимости изомерных диоксидифенилсульфонов основано разделение изомеров и выделение хуже растворимого 4,4'-диоксидифенилсульфона [82, 84]. Смесь диоксидифенилсульфонов неизвестного состава раньше получали при использовании в качестве сульфирующего агента серного ангидрида [85].

Перспективным способом синтеза бисфенола S является щелочной гидролиз 4,4'-дихлордифенилсульфона [86]

$$Cl-C_6H_4-SO_2-C_6H_4-Cl + 4NaOH \longrightarrow$$
$$\longrightarrow NaO-C_6H_4-SO_2-C_6H_4-ONa + 2NaCl + 2H_2O$$

Разработаны способы получения 4,4'-дихлордифенилсульфона с высоким выходом. Это соединение применяется в качестве исходного вещества в синтезе полисульфонов [87]. Получают его сульфированием хлорбензола смесью серного ангидрида с избытком диэтилсульфата с промежуточным образованием диэтилпиросульфата. Хлорбензол можно сульфировать также смесью серного ангидрида с фосфорным ангидридом [88]

$$SO_3 + (C_2H_5)_2SO_4 \xrightarrow{<10\,°C} C_2H_5O-SO_2-O-SO_2-OC_2H_5$$

$$C_2H_5O-SO_2-O-SO_2-OC_2H_5 + 2\,C_6H_5-Cl + SO_3 \xrightarrow{<15\,°C}$$
$$\longrightarrow Cl-C_6H_4-SO_2-C_6H_4-Cl + 2C_2H_5O-SO_2-OH$$

Третьим способом синтеза 4,4′-диоксидифенилсульфона является получение бисоксифенильных соединений, содержащих серу в более низком валентном состоянии, и последующее их окисление. Сульфид **9** и сульфоксид **10** можно получить в чистом виде из соответствующих хлоридов серы. Например, **9** образуется в результате некатализируемой реакции фенола и двухлористой серы [89, 90] или хлористого тионила [91, 92]. Сульфид **9** легко очистить из разбавленного раствора бикарбоната натрия [58]. При использовании в реакции фенола с хлористым тионилом кислоты Льюиса в качестве катализатора получается сульфоксид **10** [98]

$$2\,C_6H_5OH + SCl_2 \longrightarrow HO\!-\!C_6H_4\!-\!S\!-\!C_6H_4\!-\!OH \quad (\mathbf{9})$$

$$2\,C_6H_5OH + SOCl_2 \xrightarrow{CHCl_3} \mathbf{9}$$

$$2\,C_6H_5OH + SOCl_2 \xrightarrow[C_2H_2Cl_4]{AlCl_3} HO\!-\!C_6H_4\!-\!SO\!-\!C_6H_4\!-\!OH \quad (\mathbf{10})$$

Тассинари [78] еще в 1890 г окислил сульфид **9** до соответствующего сульфона. Оае с сотр. [90] превращал **9** в *бис*-(*п*-нитробензоат), окислял его надбензойной кислотой в хлороформе, а затем гидролизовал диэфиросульфон до **8** спиртовым раствором гидроокиси калия. 4,4′-Диоксидифенилсульфон образуется также при окислении **10** перекисью водорода в среде уксусной кислоты [93].

Б. Синтез

Ниже приводятся подробные методики получения 4,4′-дихлордифенилсульфона, последующего синтеза из него бисфенола S, а также синтез бисфенола S из фенола и серной кислоты.

1. ПОЛУЧЕНИЕ 4,4′-ДИХЛОРДИФЕНИЛСУЛЬФОНА [87]

В колбу емкостью 2 л, снабженную термометром и эффективной мешалкой, загружают 462 г (3 моля) диэтилсульфата и добавляют к нему при перемешивании 80 г (1 моль) стабилизированного серного ангидрида. Смесь выдерживают в течение 3,4 ч при температуре ниже 10 °С, добавляя при этом 450 г (4 моля) хлорбензола. При этом температура реакционной смеси повышается на 1 °С. Затем по каплям в течение 1,5 ч при температуре ниже 15 °С добавляют 80 г (1 моль) серного ангидрида. Добавляют равный объем метиленхлорида и промывают реакционную смесь водой и 10%-ным водным едким натром. Органический слой отделяют, высушивают над безводным сульфатом магния и фильтруют. Метиленхлорид отгоняют, после чего в вакууме отгоняют избыток диэтилсульфата, получая в остатке бесцветную жидкость, затвердевающую при охлаждении. Выход продукта 222,4 г (77,5%). По данным газожидкостной хроматографии, продукт представляет собой 4,4′-дихлордифенилсульфон 98,9%-ной чистоты.

2. ПОЛУЧЕНИЕ 4,4'-ДИОКСИДИФЕНИЛСУЛЬФОНА ИЗ 4,4'-ДИХЛОРДИФЕНИЛСУЛЬФОНА

Для получения 4,4'-диоксидифенилсульфона из 4,4'-дихлордифенилсульфона используется усовершенствованная методика Эйпела и Коунта [86].

Смесь 254 г (0,88 моля) 4,4'-дихлордифенилсульфона, 214 г (5,35 моля) едкого натра в 725 мл воды и 5 г окиси меди загружают в медный стакан, который помещают во вращающийся автоклав объемом 2,8 л. Автоклав нагревают до 280—290 °С и выдерживают при такой температуре в течение 6 ч.

После охлаждения автоклава из него извлекают стакан с реакционной массой; отфильтровывают ее, прозрачный фильтрат подкисляют концентрированной соляной кислотой до pH 1. Образующуюся при этом пастообразную массу отфильтровывают, промывают водой до отрицательной реакции на ионы хлора. После сушки в вакууме при 80 °С получают 202 г (92%) неочищенного 4,4'-диоксидифенилсульфона, т. пл. 244—246 °С.

Для очистки 1816 г такого продукта растворяют в 2500 мл горячего этанола [94], добавляют 25 г активированного угля, горячий раствор фильтруют и добавляют к фильтрату 4280 мл горячей воды. Смесь нагревают до получения прозрачного раствора и медленно (в течение 18 ч) охлаждают до комнатной температуры. Выпавший осадок отфильтровывают и после сушки в вакууме при 80 °С получают 1730 г (выход 95% теоретического) белого 4,4'-диоксидифенилсульфона в виде игл, т. пл. 245—246 °С.

3. ПОЛУЧЕНИЕ 4,4'-ДИОКСИДИФЕНИЛСУЛЬФОНА ИЗ ФЕНОЛА И СЕРНОЙ КИСЛОТЫ [83]

В колбу объемом 1 л, снабженную мешалкой, ловушкой Дина — Старка и холодильником, загружают 376 г (4 моля) фенола, нагревают его до 150 °С и при перемешивании медленно добавляют к нему 196 г (2 моля) концентрированной серной кислоты, при этом температура повышается до 160 °С. Через 2 ч ловушку заполняют бензолом и еще 20 мл бензола вводят в реакционную смесь при той же температуре. По истечении 6 ч бензол для поддержания кипения вводят порциями по 2 мл. Вода удаляется из сферы реакции периодически порциями по 2 мл, и так продолжается в течение 13,25 ч, при этом всего вводят 33 мл бензола. Диоксидифенилсульфон выделяют добавлением к реакционной смеси 300 мл горячей воды с удалением бензола отгонкой. После окончания отгонки бензола выпавший осадок отфильтровывают и промывают для удаления избытка фенола и фенолсульфокислоты водой.

Очистку проводят следующим образом [94]. 500 г полученного таким образом диоксидифенилсульфона растворяют в 850 мл ацетона и добавляют к раствору 1700 мл теплого бензола. Раствор охлаждают, добавляют в него несколько кристалликов 4,4'-диоксидифенилсульфона и после выпадения кристаллического продукта его отфильтровывают и сушат. Эту операцию повторяют, причем на этот раз берут 500 мл ацетона и 1000 мл теплого бензола. После сушки в вакууме при 70 °С получают 163 г продукта.

Растворяя такой продукт в 210 мл горячего этанола, получают янтарный раствор, который обрабатывают 10 г активированного угля, фильтруют и добавляют к фильтрату 670 мл горячей воды. После медленного охлаждения и вымораживания в течение ночи выпадает белое кристаллическое вещество, которое отфильтровывают и сушат в вакууме при 80 °С. Получают 150 г чистого 4,4'-диоксидифенилсульфона *, т. пл. 245,5—247 °С.

* Описана также кристаллизация 4,4'-диоксидифенилсульфона из 20%-ного водного раствора этанола (с активированным углем), т. пл. 250—250,5 °С. При последующей возгонке при 200—220 °С (в печи)/$4\cdot10^{-3}$ мм рт. ст. получается продукт с более низкой температурой плавления [286].— *Прим. перев.*

На основе бисфенола S, синтезированного и очищенного таким способом, легко получается с количественным выходом высокомолекулярный полимер. Таким способом нетрудно получать этот бисфенол в количестве до 1,3 кг.

VII. РЕЗОРЦИН

А. Введение

Впервые резорцин (*м*-диоксибензол) [95] был получен в 1864 г. путем щелочного плавления камеде-смол и азафетидовых смол, а в 1866 г. его синтезировали сплавлением *м*-иодфенола с гидроокисью калия. Вскоре было обнаружено, что резорцин является ценным сырьем в производстве азо- и трифенилметановых (а также других) красителей, поэтому уже в 1875 г. началось промышленное производство его щелочным плавлением *м*-бензолдисульфокислоты. До настоящего времени этот способ является единственным промышленным способом производства резорцина.

И сейчас одной из основных статей применения резорцина остается производство красителей, и в частности эозина (**11**)

11

однако в настоящее время его применяют также в значительных количествах в шинной и резиновой промышленности. Резорцинформальдегидные полимеры, которые можно отверждать в довольно мягких условиях, используют в качестве клеев для приклеивания шинного корда к каучуковой основе, сам резорцин применяется в качестве антиоксиданта в каучуках. Резорцинформальдегидные полимеры часто служат связующими в производстве слоистых материалов, например фанеры. Такое производное резорцина, как 4-*н*-гексилрезорцин, применяется в качестве антисептика [96, 97]. Мощности по резорцину в США оценивались в 1967 г в 11 тыс. т в год [97].

Резорцин получают по двухстадийной схеме

$$C_6H_6 + 2SO_3 \xrightarrow{H_2SO_4} C_6H_4(SO_3H)_2$$

$$C_6H_4(SO_3Na)_2 + 4NaOH \longrightarrow C_6H_4(ONa)_2 + 2Na_2SO_3 + 2H_2O$$

По классическому методу [98, 99], описанному в разд. VII,Б, сульфокислоту вначале превращают в растворимую кальциевую соль, которую отделяют от плохо растворимого сульфата кальция, а затем обработкой карбонатом натрия переводят в соответствующую натриевую соль. Для щелочного плавления требуется двойной избыток едкого натра. Не вызывает сомнений, что

в современном производстве применяются различные усовершенствования такого процесса, но подробности технологии современных процессов засекречены. Некоторые усовершенствования касаются стадии сульфирования: так, предложено использовать в качестве активного реагента стабилизированный γ-серный ангидрид [100], процесс ведут в присутствии добавок сульфата натрия, ингибирующего образование сульфонов [101]. Стадия щелочного плавления была усовершенствована за счет использования другого оборудования. С высоким выходом резорцин удается получить при использовании небольших избытков едкого натра (5—20%) при проведении периодического процесса в смесителях (Inconel kneader mixer) [102]. В движущемся слое реакция идет успешно даже при использовании стехиометрических количеств едкого натра [103]. Разработан вращающийся реактор непрерывного действия, в котором высокие степени превращения достигаются в присутствии 35%-ного избытка едкого натра, причем продолжительность контакта не превышает 30 с [104].

Перспективным представляется синтез резорцина из *м*-диизопропилбензола [12]

$$\mathbf{12}\ (m\text{-}[(CH_3)_2CH]_2C_6H_4) \xrightarrow{O_2} \mathbf{13}\ (m\text{-}[(CH_3)_2C(OOH)]_2C_6H_4) \xrightarrow{H^+} m\text{-}HOC_6H_4OH + 2CH_3COCH_3$$

Закономерности этого процесса были исследованы в различных заводских лабораториях, в том числе наиболее подробно в лабораториях английской фирмы Distillers Company Ltd. и американской фирмы Hercules. Было сформулировано мнение, что этот способ выгодно использовать в новых производствах с проектной мощностью значительно выше 1,5 тыс. т [106]. Поскольку в литературе не удалось найти хороших лабораторных методик синтеза резорцина таким способом, остановимся на нем несколько подробнее.

м-Диизопропилбензол (**12**) или его *п*-изомер можно получить с хорошим выходом и высокой степенью чистоты методом, основанным на алкилировании кумола пропиленом [107], причем проведение реакции при высоких температурах (до 250 °С) благоприятствует образованию **12**. После очистки требуемого изомера фракционной перегонкой другие изомеры и высшие продукты алкилирования направляют в реактор переалкилирования, где их обрабатывают бензолом, получая кумол и диизопропилбензолы, использующиеся в повторном цикле.

Дигидроперекись (**13**) получают обработкой **12** воздухом при температуре порядка 90 °С предпочтительно в присутствии инициатора, например моногидроперекиси (**14**). Окисление проводят в реакторе непрерывного действия, соединенном с непрерывно действующим экстрактором, в котором оксидат обрабатывается разбавленным, примерно 4%-ным, едким натром [108]; при этом получают водную фазу, содержащую **13** и немного **15**, и органическую фазу, состоящую главным образом из **12** и **14**, которую направляют в реактор для повторного окисления.

$$\mathbf{14}:\ m\text{-}(CH_3)_2CH\text{—}C_6H_4\text{—}C(CH_3)_2OOH \qquad \mathbf{15}:\ m\text{-}HO\text{—}C(CH_3)_2\text{—}C_6H_4\text{—}C(CH_3)_2OOH$$

Поскольку имеются данные [109], что основания ингибируют некоторые реакции разложения гидроперекисей [109], то окисление проводят обычно при pH 6—10. Условия окисления подбираются с таким расчетом, чтобы получить заданное содержание гидроперекиси (методы анализа оксидатов описаны в работе [110]).

Разработаны методы разделения **13** и **15**, основанные либо на фракционной экстракции щелочных растворов растворителями, например метилизобутилкетоном [111], либо на тщательной экстракции с последующим осаждением динатриевой соли **13** добавлением концентрированного раствора едкого натра [112]. Однако в производстве резорцина эта стадия, очевидно, не играет существенной роли.

Разложение **13** обычно проводят в среде ацетона или метилизобутилкетона. В качестве катализаторов применяются серная кислота [113], глины, промытые кислотами [114], и глины, содержащие свободные минеральные кислоты [115]. Выделение резорцина осложняется образованием побочных высококипящих продуктов, получающихся, по-видимому, частично из **15**, который обычно присутствует в реакционной смеси, поступающей на разложение. Выход резорцина можно повысить путем термического разложения таких побочных продуктов, однако наряду с резорцином при этом образуется *м*-изопропенилфенол (**16**),

$H_2C{=}C(CH_3)$ — C
OH

16

Разработан [116] непрерывный процесс термического разложения и регенерации, в котором резорцин и **16** разделяют распределением между водой и толуолом.

Резорцин и другие диоксибензолы получают также гидролизом дихлорбензолов или хлорфенолов. При реакции *о*-хлорфенола с гидроокисью натрия в железных аппаратах в расплаве [117] и растворе [118] при 265—280 °С образуются смеси резорцина и пирокатехина. Показано [119], что в ряде случаев реакция хлорбензола с водным едким натром при 395 °С идет через промежуточное образование дегидробензола. По-видимому, реакции, о которых только что шла речь, также протекают через промежуточное образование дегидробензольных производных

Cl, OH → OH → OH, OH + OH, OH

По аналогичному механизму идут реакции с использованием в качестве исходных веществ *п*-хлорфенола [117, 118] и *м*-хлорфенола [118]. В качестве побочных продуктов при этом получаются простые диоксидифениловые эфиры и триоксидифенилы [118]. Согласно другим данным, при взаимодействии *п*-хлорфенола с едким натром образуется смесь резорцина, 2,4′-диоксидифенила, 4,4′-диоксидифенила, фенола и муравьиной кислоты [98].

Щелочной гидролиз арилгалогенидов протекает при сравнительно низких температурах в присутствии меди и ее соединений. Это было продемонстрировано на примере *п*-хлорфенола и несколько расходится с результатами других исследователей [120—122]. В 1968 г. было показано, что

катализируемый медными соединениями гидролиз арилгалогенидов идет быстрее при замене гидроокиси натрия на натриевую соль карбоновой кислоты [123].

$$RCO_2Na + ArCl + H_2O \longrightarrow ArOH + RCO_2H + NaCl.$$

В таких условиях не наблюдалось образования изомерных веществ, обусловленных протеканием реакции через промежуточные соединения типа дегидробензола. Возможно, это объясняется тем, что карбоксилатные анионы — слишком слабые основания для образования аринов. В разд. VII, Б приводится методика синтеза резорцина из *м*-дихлорбензола таким способом.

Камле [124] синтезировал резорцин из технического *м*-дихлорбензола по следующей схеме:

$$C_6H_4Cl_2 \xrightarrow{SO_3} C_6H_3Cl_2(SO_3H) \xrightarrow[180-200\,^{\circ}C]{NaOH,\ H_2O} C_6H_3(ONa)_2(SO_3Na) \xrightarrow[180-200\,^{\circ}C]{H_2SO_4,\ H_2O} C_6H_4(OH)_2$$

В разд. VII,Б приведена методика и этого способа получения резорцина.

По-видимому, резорцин токсичнее бисфенола А, но в обычных условиях особой опасности работа с ним не представляет. Конечно, это не следует понимать так, что его можно принимать внутрь; необходимо также по возможности избегать вдыхания его паров или пыли. Особенно нужно следить за тем, чтобы резорцин не попадал на кожу, которую он легко поражает. У людей с повышенной чувствительностью он может вызывать дерматит и более обширные поражения [125—128].

Б. Синтез

Промышленность выпускает резорцин марки «чистый для анализа». Он является гигроскопичным веществом, остатки влаги из него можно удалить вакуум-перегонкой или возгонкой. Таким же способом можно избавиться от следов фенола *, окрашенных примесей и т. д.

1. ПОЛУЧЕНИЕ ИЗ БЕНЗОЛА СУЛЬФИРОВАНИЕМ С ПОСЛЕДУЮЩИМ ЩЕЛОЧНЫМ ПЛАВЛЕНИЕМ 98, 99]

К 78 г (1 моль) бензола при перемешивании в течение 2 ч добавляют 250 г 20%-ного олеума (содержащего 0,62 моля серного ангидрида), при этом температура не должна превышать 45 °С. После этого в течение 2 ч добавляют 200 г 66%-ного олеума (1,65 моля серного ангидрида), в результате чего температура повышается до 70 °С. После окончания добавления олеума реакционную смесь нагревают 1 ч при 90 °С, затем охлаждают и медленно выливают в 2 л воды. Полученный раствор нагревают и нейтрализуют постепенным добавлением при перемешивании примерно 400 г карбоната кальция. Выпавший при этом осадок сульфата кальция отфильтровывают и тщательно промывают водой. Фильтрат и промывные воды нагревают при перемешивании и обрабатывают небольшими порциями твердого карбоната кальция до щелочной реакции по фенолфталеиновой бумажке. Всего на это требуется около 100 г карбоната кальция. Выпавший сульфат кальция отфильтровывают и промывают водой. Фильтрат и промывные воды упаривают

* Резорцин очищают также перегонкой в вакууме при 146—147 °С/8 мм рт. ст., пл. 111,5—113 °С [286].— *Прим. перев.*

досуха, после чего высушивают при 130—140 °С. Выход динатриевой соли *м*-бензолдисульфокислоты составляет примерно 250 г (89%).

Щелочное плавление проводят в приборе для спекания, состоящем из железного сосуда, нагреваемого на масляной бане и снабженного двумя термометрами и широкой соединительной трубкой, связывающей его с вакуум-насосом. Исходные вещества помещают в железный поддон, размер которого позволяет вставить его в реакционный сосуд. Поскольку при дегидратации реакционная смесь сильно вспенивается, то заполнять поддон нужно не больше чем наполовину. Так, в поддон помещают 32 г (0,8 моля) едкого натра и 20 г воды. При перемешивании к такой смеси, нагретой до 200 °С, медленно добавляют 28,0 г (0,0993 моля) динатриевой соли бензолдисульфокислоты. Поддон ставят в сосуд для спекания и проводят дегидратацию при 200 °С в вакууме. (Если смесь дегидратируется не полностью при такой сравнительно невысокой температуре, то выход резорцина уменьшается.) Затем при остаточном давлении 12—15 мм рт. ст. смесь нагревают при 320 °С в течение 6 ч. Остаток растворяют в минимальном количестве воды и подкисляют полученный раствор соляной кислотой до pH $\leqslant$ 3, нагревают до кипения для удаления двуокиси серы и охлаждают. (В промышленном процессе воды можно использовать меньше, а основную массу сульфита натрия удалять фильтрацией.) Раствор при необходимости фильтруют, после чего подвергают непрерывной экстракции диэтиловым эфиром, до тех пор пока водный слой не даст отрицательную реакцию с раствором хлорного железа. Эфирный экстракт высушивают над безводным сульфатом натрия, эфир упаривают, а полученный остаток перегоняют в вакууме. Получают 0,5 г (5%) фенола, кипящего при 80° С/12 мм рт. ст., и 8,5 г (78%) чистого белого резорцина, т. пл. 109—110 °С.

Ниже приведена зависимость между давлением паров резорцина и температурой [125].

Температура, °С	*Давление паров*, мм рт. ст.
108,4	1
130	3,0
150	8,5
152,3	10
170	23,5
190	53,0
210,0	100
276,7	760

2. СПОСОБ БУРСАКА, МОЛЬТЦАНА И ДЖОНСТОНА [123]

В покрытый медью автоклав емкостью 1 л загружают 0,4 моля *м*-дихлорбензола, 1,2 моля ацетата натрия, 4 г окиси меди и 500 мл воды. Смесь нагревают до 290 °С. Через определенные промежутки времени из нее отбирают пробы для анализа. К тому времени, как температура достигает 290 °С, pH смеси уменьшается до 4,5 и после этого уже не изменяется. В пробе, взятой спустя 3,5 ч после начала нагревания при 290 °С, содержится: 93,4% резорцина, 3,3% *м*-хлорфенола, 3,2% фенола и 0,3% *м*-дихлорбензола. Пирокатехин и гидрохинон не обнаружены.

3. СПОСОБ КАМЛЕ [124]

В этом способе применяется смесь трех изомерных дихлорбензолов, получающаяся в процессе парофазного хлорирования бензола при высоких температурах. Фракционной разгонкой можно выделить *о*-изомер, фракция с т. кип. 170—175 °С содержит как *м*-, так и *п*-изомер. В качестве исходного вещества в способе Камле используется маточный раствор, остающийся после кристаллизации *п*-дихлорбензола из такой фракции, в которой содержится 72% *м*-дихлорбензола и 28% *п*-дихлорбензола.

2575 ч. (17,5 моля) такой фракции охлаждают до 10—20 °С. При перемешивании к ней добавляют 800 ч. (10,0 молей) серного ангидрида (этого количества хватает для сульфирования 80% *м*-дихлорбензола, находящегося в указанной смеси). Смесь охлаждают до температуры ниже 40° и выдерживают при 35—40 °С при перемешивании в течение 1 ч, после чего температуру медленно повышают до 95—100 °С и выдерживают при ней в течение 1 ч. (В таких условиях *п*-дихлорбензол не сульфируется.) Затем добавляют 10 000 ч. (10,0 молей) 4%-ного раствора гидроокиси натрия, смесь перемешивают несколько минут при 95—100 °С и жидкие слои разделяют. К водному слою, содержащему натриевую соль 2,4-дихлорбензолсульфокислоты, добавляют 1760 ч. (44,0 моля) твердой гидроокиси натрия. Полученный раствор нагревают 3 ч при 180—200 °С в автоклаве, покрытом медью. (Перемешивание необязательно.) Автоклав разгружают, продукт подкисляют 3675 ч. (30 молей) 80%-ной серной кислоты, после чего нагревают в автоклаве, покрытом свинцом, в течение 30 мин при 180—200 °С. После охлаждения автоклава избыточное давление снижают и полученный продукт подвергают тщательной экстракции диэтиловым эфиром. После упаривания эфира остается практически чистый резорцин, т. пл. 109—110 °С. Выход его составляет 70—85% в расчете на 2,4-дихлорбензолсульфокислоту.

Органический слой, получающийся при сульфировании, охлаждают до 10—15 °С и центрифугируют. При этом выделяют 510 ч. *п*-дихлорбензола и 550 ч. жидкой смеси, содержащей 62% *м*- и 38% *п*-дихлорбензола.

VIII. ГИДРОХИНОН

А. Введение

Впервые гидрохинон (*п*-диоксибензол) получили в 1820 г. Пеллетье и Кавенту [129] при деструктивной перегонке хинной кислоты. Более полно он был охарактеризован в 1844 г. Велером, который синтезировал его восстановлением хинона (**17**), откуда и произошло его название. В 1880 г. было обнаружено, что гидрохинон можно применять в качестве проявителя в фотографии, после этого началась разработка промышленных способов его получения. Среди этих способов основным является окисление анилина (**18**) до **17** с последующим восстановлением **17** до гидрохинона. В качестве окислителя предпочтительно применять пиролюзит MnO_2.

$$2\,C_6H_5NH_2\ (\mathbf{18}) + 4MnO_2 + 5H_2SO_4 \longrightarrow 2\,O{=}C_6H_4{=}O\ (\mathbf{17}) + 4MnSO_4 + (NH_4)_2SO_4 + H_2O$$

Хинон обычно восстанавливают с помощью железного порошка, побочным продуктом при этом в основном является окись железа(II)

$$O{=}C_6H_4{=}O\ (\mathbf{17}) + Fe + H_2O \longrightarrow HO{-}C_6H_4{-}OH + FeO$$

Более или менее подробное описание этого единственно известного промышленного способа производства гидрохинона появилось только в 1952 г. [130]. Полученный окислением анилина при температуре не выше 8 °С [131] хинон отделяют от неорганических веществ перегонкой с паром в вакууме, после чего восстанавливают суспензией железного порошка в воде [132]. Выделяют гидрохинон регулируемой кристаллизацией. Нет никаких данных об усовершенствовании химической технологии производства гидрохинона; в сравнительно новых японских патентах [133, 134] речь идет лишь о существенном изменении аппаратурного оформления процесса. Хотя окисление можно вести при более высокой температуре (50—60 °С) в вакууме с удалением **17** по мере его образования [135], процесс восстановления идет с низким выходом.

Гидрохинон можно получать также из *п*-диизопропилбензола через промежуточно образующуюся дигидроперекись (**19**) [105]. По всей вероятности, этот способ синтеза гидрохинона исследован не так подробно, как аналогичный путь получения резорцина. Однако процесс разделения в этом случае проще, так как весьма чистую **19** можно получить непосредственно кристаллизацией смеси продуктов окисления.

$$HOO-C(CH_3)_2-C_6H_4-C(CH_3)_2-OOH$$

19

Описаны два варианта такого процесса. По одному из них гидроперекись получают из эфира *п*-изопропилфенола с последующей перегруппировкой [136, 137]. Другой способ предполагает проведение окисления *п*-диизопропилбензола и перегруппировку образующихся гидроперекисей в одну стадию в среде уксусного ангидрида в присутствии толуолсульфокислоты как катализатора; выход диацетата гидрохинона составляет 4% [138]. Неразумно получать гидроперекись непосредственно из *п*-изопропилфенола, который является ингибитором радикальных процессов.

Известно много работ, посвященных окислению бензола или фенола до гидрохинона (см. обзор Лондона [139]). Фенол окисляли с помощью реактива Фентона (смесь перекиси водорода с солью двухвалентного железа), кислорода и воды при облучении рентгеновскими лучами, соли Фреми $[ON(SO_3K)_2]$ и персульфатного иона. Реакции, сильно различающиеся между собой по механизму и соотношению образующихся продуктов, не представляют интереса в качестве препаративного способа синтеза гидрохинона. Перекись водорода и надкислоты могут быть достаточно эффективными гидроксилирующими агентами при низких степенях превращения, однако при использовании фенола [140] или простых фенилалкиловых эфиров [141, 142] замещение преимущественно идет в *орто*-положение. Точно так же при реакции фенилацетата с ацетоксирадикалами, получающимися электрохимическим путем, диацетата пирокатехина образуется несколько больше, чем диацетата гидрохинона [143].

В электролитической ячейке окисление бензола до хинона идет у анода из двуокиси свинца, при этом в качестве электролита используется разбавленная серная кислота. В ранних работах [144, 145] применялась эмульсия бензола в серной кислоте; эмульгирование с помощью неионных или катионных поверхностно-активных веществ позволяет повысить плотность тока и получить более высокие выходы в расчете на ток [146]. Возможно, что дальнейший прогресс в этой области зависит от решения проблемы конструкции ячейки.

Для получения гидрохинона окислением используется также реакция Дакина [147]

$$HO-C_6H_4-CH{=}O + H_2O_2 \longrightarrow HO-C_6H_4-OH$$

Гидрохинон получают также гидролизом нитробензола 5%-ной серной кислотой [148], вероятно, этот процесс по своей природе является окислительным. При нагревании указанных реагентов в течение 9 ч при 220 °С выход гидрохинона составлял около 55%. Предполагают, что первой стадией такого процесса является гидролиз нитробензола до фенола и окислов азота, которые затем окисляют фенол до гидрохинона.

Уникальный способ синтеза гидрохинона был разработан Реппе в ходе его основополагающих исследований в области химии ацетилена. Гидрохинон образуется при нагревании пентакарбонила или дигидротетракарбонила железа с ацетиленом, водой (или спиртом) и основным катализатором под давлением [149, 150]. Реакция идет по следующей схеме:

$$Fe(CO)_5 + 4C_2H_2 + 2H_2O \longrightarrow 2C_6H_6O_2 + FeCO_3$$

с использованием стехиометрических количеств металлоорганического соединения. Выход гидрохинона весьма низкий, не превышает 22% в расчете на пентакарбонил железа. Позднее был разработан каталитический способ синтеза гидрохинона в присутствии как катализатора таких комплексных солей, как гексамминжелезо(II)-*бис*-[тетракарбонилкобальтат (I)].

$$2C_2H_2 + 3CO + H_2O \longrightarrow C_6H_6O_2 + CO_2.$$

Поскольку такие катализаторы повторно использовать нельзя, этот метод практического значения также по существу не имеет. Недавно было обнаружено, что карбонилы железа можно использовать как катализаторы при очень высоких давлениях при добавлении в систему больших количеств воды [152].

Как и можно было ожидать, катализаторами синтеза гидрохинона могут быть и некоторые другие элементы VIII группы, среди них в этом отношении выделяются рутений и родий [153]. Исследованы закономерности реакций, катализируемых трирутенийдодекарбонилом [154, 155] и родием [156]. Однако очень высокая цена таких катализаторов является барьером на пути их промышленного внедрения.

$$2C_2H_2 + 2CO + H_2O \longrightarrow C_6H_6O_2.$$

В отличие от резорцина гидрохинон нельзя получить щелочным плавлением *п*-бензолдисульфокислоты [157]. После того как одна из сульфокислотных групп замещается на оксидный анион, бензольное кольцо становится настолько отрицательным, что замещение второй сульфокислотной группы уже не идет.

Гидрохинон легко окисляется до хинона, причем на этом свойстве основано большинство областей его применения. Так, гидрохинон, как правило, в смеси с сернокислым *п*-метиламинофенолом очень широко используется в качестве проявителя в фотографии. Зерна экспонированного галогенида серебра восстанавливаются гидрохиноном до металлического серебра намного быстрее, чем неэкспонированные зерна. Гидрохинон используется также в качестве антиоксиданта в покрытиях и как ингибитор полимеризации винильных мономеров. Он является также промежуточным веществом в производстве красителей. Производственные мощности по гидрохинону в США в 1965 г. оценивались в 11,3 тыс. т в год [158].

Полагают, что гидрохинон не менее токсичен, чем фенол, причем действие его основано на окислении до хинона. Тем не менее, если его не принимать внутрь, он не очень вреден. При продолжительном воздействии пары или пыль гидрохинона вызывают поражение глаз у рабочих, занятых в его производстве [126—128, 130].

Б. Синтез

Промышленность выпускает гидрохинон высокой степени чистоты, причем в еще более чистом виде его можно получить перекристаллизацией из тщательно обескислороженной воды [159].

1. ПОЛУЧЕНИЕ ИЗ АНИЛИНА

Пожалуй, нельзя назвать ни одной лабораторной методики получения гидрохинона из анилина, которая была бы свободна от недостатков; это обусловлено главным образом трудностями, возникающими при работе с промежуточно образующимся очень реакционноспособным и летучим хиноном. В промышленной практике [130, 133] хинон отделяют от неорганических веществ с помощью быстрой вакуум-отгонки с паром, причем после того как он конденсируется, его сразу же подвергают восстановлению суспензией порошка железа в воде. Поэтому рекомендации по окислению [131] и восстановлению [160] следует рассматривать как весьма ориентировочные.

а. Получение хинона [131]

В реакционный сосуд, снабженный мешалкой, термометром и устройством для раздельного добавления жидкости и твердого вещества, загружают 110 кг воды, 107,5 кг 93,2%-ной серной кислоты и 35 кг 85%-ной двуокиси марганца, измельченной и просеянной через сито 200 меш. Такую смесь охлаждают до 5—8 °С. Отдельно готовят раствор 72 кг анилина, 215 кг 93,2%-ной серной кислоты в 725 кг воды и охлаждают его до комнатной температуры. В реакционный сосуд в течение 5—5,5 ч при температуре, не превышающей 8 °С, одновременно вводят раствор сернокислого анилина и 140 кг измельченной 85%-ной двуокиси марганца. Скорость добавления выбирается с таким расчетом, чтобы двуокись марганца всегда была в реакционной системе с небольшим избытком. После окончания добавления смесь перемешивают при 5—8 °С в течение 4—24 ч. Указывается, что выход хинона составляет 90—92%, однако условия выделения продукта не приводятся. При выделении быстрой вакуум-перегонкой хинон, по-видимому, получается с несколько более низким выходом.

б. Получение гидрохинона

В процессе восстановления хинона используется маточный раствор от предыдущего опыта; если температура кристаллизации была 15 °С, то в 1 л такого раствора должно содержаться 58 г гидрохинона. Для ингибирования образования сильно окрашенных побочных продуктов добавляют бисульфит натрия из расчета 25 г/л. Раствор помещают в реакционный сосуд, снабженный эффективной мешалкой. На протяжении всего синтеза через реакционную смесь пропускают азот. (Загрузки даются из расчета на 1000 л маточного раствора.) К нагретому до 75—85 °С раствору добавляют 10 кг порошка серого чугуна с размером частиц 200 меш, а затем частями 20 кг влажного хинона. По завершении реакции порциями поочередно вносят железный порошок и хинон. Суммарное количество хинона составляет 50 кг, а количество железа 40 кг. Очередную порцию хинона нужно вносить лишь после того, как появится уверенность, что восстановление предыдущей порции уже закончилось. Это можно установить, проанализировав пробу реакционной смеси, которую экстрагируют эфиром. После упаривания экстракта в остатке должны быть белые кристаллы гидрохинона, зеленый цвет указывает на присутствие хингидрона, молекулярного комплекса хинона и гидрохинона. По окончании реакции добавляют

вспомогательный порошок для фильтрования и фильтрацией горячего раствора из него удаляют железо и его окислы, после чего фильтрат быстро охлаждают до 15 °С. Выпавший кристаллический гидрохинон отфильтровывают, промывают небольшим количеством воды и сушат в вакуум-шкафу при температуре ниже 40 °С. Выход гидрохинона равен 49,8 кг, или 98% в расчете на хинон, т. пл. 169—171 °С. Маточный раствор используют в следующем опыте.

В таких условиях получают технический гидрохинон. Способы его очистки, приводящие к продукту, пригодному для использования в фотографии, описаны в литературе в самом общем виде [127, 130]. Гидрохинон, чистота которого позволяет использовать его в качестве мономера, получают трех- и четырехкратной перекристаллизацией из обескислороженной воды, приготовленной кипячением с последующим охлаждением в атмосфере азота *.

2. ПОЛУЧЕНИЕ ИЗ *п*-ДИИЗОПРОПИЛБЕНЗОЛА

а. Способ Кружалова и Федоровой [161]

Окислением *п*-диизопропилбензола, содержащего 2,5 вес.% его моногидроперекиси, воздухом при 110 °С в течение 8 ч получают смесь моно- и дигидроперекисей. Реакционную смесь разлагают 0,1 вес.% серной кислоты (в расчете на исходный углеводород) в ацетоне при 55 °С. После нейтрализации ацетон отгоняют, а остаток экстрагируют горячей водой. Последующей перегонкой с паром из экстракта отгоняют *п*-изопропилфенол, получая в остатке гидрохинон с выходом 68%. Дополнительное количество *п*-изопропилфенола удается получить вакуум-перегонкой нерастворимого в воде вещества, причем общий выход его в этом случае достигает 21%.

б. Получение дигидроперекиси п-диизопропилбензола [162]

В патенте Лорана и Ризе [162] приведены некоторые подробности получения дигидроперекиси (**19**). В стеклянный реактор, снабженный холодильником, трубкой для ввода кислорода, доходящей до дна сосуда, и высокоскоростной мешалкой, загружают 1200 ч. технического диизопропилбензола (состав не указан), 400 ч. 2%-ного водного раствора гидроокиси натрия, 36 ч. моногидроперекиси *п*-диизопропилбензола и 4 ч. стеариновой кислоты. В течение 90 ч при 90 °С через такую смесь пропускают кислород со скоростью 12 л/ч. При охлаждении из органического слоя выпадает кристаллический осадок (234 ч.), содержащий 87% **19**. Выход **19** в расчете на весь диизопропилбензол составляет 12%.

в. Перегруппировка дигидроперекиси п-диизопропилбензола в гидрохинон [163]

В патенте [163] описано получение чистого гидрохинона из неочищенной **19**. К раствору 5 г 96%-ной серной кислоты в смеси 158 г ацетона и 176 г бензола при 25—35 °С в течение 70 мин добавляют суспензию 250 г неочищенной **19**, содержащей 186,7 г чистого вещества, в 440 г бензола. Смесь дополнительно перемешивают в течение 15 мин, после чего нейтрализуют при нагревании до 60 °С 11 г карбоната натрия. Неорганические вещества отфильтровывают, а фильтрат подвергают фракционной разгонке, отгоняя прежде всего 278 г ацетона. Остаток охлаждают и отфильтровывают,

* Для предотвращения окисления рекомендуется кристаллизацию гидрохинона из воды (с углем) проводить в присутствии бисульфита натрия, т. пл. 177—178 °С. Гидрохинон после кристаллизации из воды возгоняют при 140° С (в печи)/0,5 мм рт. ст., т. пл. 179—180 °С [286].— *Прим. перев.*

выход гидрохинона 99,61%-ной чистоты с т. пл. 173 °С равен 92 г, т. е. количественный. После отгонки бензола из фильтрата получают 40 г побочных продуктов фенольного типа.

Работа со значительными количествами перекисей требует соблюдения надлежащих норм по технике безопасности, однако особой опасности этот способ синтеза гидрохинона не представляет.

3. СПОСОБ РЕППЕ И МАГИНА [152]

Так как работа с ацетиленом под высоким давлением чрезвычайно опасна, к ней могут допускаться только специально обученные опытные аппаратчики. Поэтому нижеприведенную методику ни в коем случае не следует применять в лабораторной практике; давая ее, авторы лишь стремились подчеркнуть ее простоту при использовании в промышленности.

В автоклав объемом 50 л из нержавеющей стали, продутый азотом, в инертной атмосфере загружают 20 кг диоксана, 160 г воды и 800 г (4,08 моля) пентакарбонила железа. Автоклав дважды заполняют азотом до давления 15 атм и снижают давление. После этого в автоклав подают при перемешивании газовую смесь, содержащую 11 об.% ацетилена и 89 об.% окиси углерода, создавая давление в нем 370 атм. Смесь нагревают более 4—5 ч до 160—165 °С, при этом давление повышается до 550 атм. Затем давление доводят до 700 атм, добавляя газовую смесь, и поддерживают на уровне 680—700 атм на протяжении 10 ч за счет непрерывной подачи газовой смеси. После этого автоклав охлаждают, давление снижают, добавляют 160 г воды и указанную процедуру проводят еще раз. Снова охлаждают автоклав, снижают давление и добавляют в него 100 г воды и 800 г (4,08 моля) пентакарбонила железа, после чего все повторяют сначала. Потом вводят еще 100 г воды и проводят четвертый цикл. По окончании реакции автоклав охлаждают, давление снижают, аппарат разгружают и ополаскивают 5 кг диоксана. Этот диоксан упаривают в вакууме, а остаток добавляют к основному продукту. Для получения однородной массы смесь энергично перемешивают, затем отбирают из массы 23 500 г пробу весом 1940 г.

Пробу отфильтровывают в вакууме, полученный твердый осадок промывают холодным диоксаном. Осадок экстрагируют при 80 °С 400 мл диоксана, после упаривания диоксана в вакууме остается 48,7 г несколько загрязненного гидрохинона, плавящегося при температуре 168 °С.

Фильтрат, который объединяют с диоксаном, использовавшимся для промывки осадка, упаривают в вакууме; при повышении температуры в бане от 130 до 220 °С и остаточном давлении 20 мм рт. ст. возгоняется 119 г грязного гидрохинона. После экстракции его 500 мл толуола при 50 °С получают 93,4 г практически чистого гидрохинона, т. пл. 170—171 °С. Всего из пробы получают таким образом 142,1 г гидрохинона, что отвечает суммарному выходу 1722 г (69% в расчете на ацетилен или 96% в расчете на пентакарбонил железа).

При проведении опытов с меньшими загрузками выход гидрохинона намного превышает стехиометрический в расчете на карбонил железа. Если же при синтезе всю воду вводить с самого начала реакции, то выход гидрохинона понижается и составляет 50% в расчете на ацетилен.

IX. 4,4′-ДИОКСИБЕНЗОФЕНОН

А. Введение

4,4′-Диоксибензофенон [164] впервые был получен в 1878 г. Штеделем и Джейлом окислением дибензоата бисфенола F, Либерманом — путем разложения парарозанилина, Каро и Гребе — разложением аурина и Байером и Буркхардтом [165] — при щелочном плавлении фенолфталеина (7). В на-

стоящее время, по-видимому, этот бисфенол не производится в больших масштабах, вместе с тем простые полиэфиры и некоторые другие полимеры на его основе привлекают к себе внимание полимерщиков легкой кристаллизуемостью [166, 167].

В литературе описано много способов синтеза 4,4'-диоксибензофенона, четыре из них заслуживают подробного рассмотрения. Наиболее старым из них является щелочное плавление фенолфталеина (7)

$$\mathbf{7} + H_2O \xrightarrow{\text{основание}} HO-C_6H_4-CO-C_6H_4-OH + C_6H_5CO_2H$$

которое, однако, если не строго соблюдать его условия, приводит к образованию совершенно других продуктов [168].

4,4'-Диоксибензофенон получают также гидролизом 4,4'-дихлорбензофенона основаниями в присутствии меди как катализатора [169]

$$Cl-C_6H_4-CO-C_6H_4-Cl + 4NaOH \xrightarrow[H_2O]{Cu} NaO-C_6H_4-CO-C_6H_4-ONa + 2NaCl + 2H_2O$$

Исходный дихлорбензофенон в свою очередь синтезируют ацилированием хлорбензола фосгеном или лучше хлорангидридом щавелевой кислоты по Фриделю — Крафтсу [170]. В отдельных опытах гидролиз приводит к получению мономерно чистого продукта, однако в других случаях образуется диоксибензофенон, загрязненный трудно удаляемыми примесями веществ с числом гидроксильных групп больше двух [170].

4,4'-Диоксибензофенон получается также при перегруппировке фенилового эфира *n*-оксибензойной кислоты (20) по Фрису. Описан способ синтеза 20 и перегруппировки его в одну стадию [171].

$$HO-C_6H_4-COOH + HO-C_6H_5 \xrightarrow[ZnCl_2,\ PCl_3]{\text{полифосфорная кислота}} [HO-C_6H_4-CO-O-C_6H_5]\ (\mathbf{20}) \longrightarrow HO-C_6H_4-CO-C_6H_4-OH$$

Удобным лабораторным способом [170] получения 4,4'-диоксибензофенона является реакция анизоилхлорида и анизола, катализируемая иодом [172] с последующим деметилированием образующегося 4,4'-диметоксибензофенона солянокислым пиридином по Прею [173]

$$CH_3-O-C_6H_4-CO-Cl + C_6H_5-OCH_3 \xrightarrow{I_2} CH_3-O-C_6H_4-CO-C_6H_4-OCH_3 \xrightarrow{+C_5H_5N\cdot HCl} HO-C_6H_4-CO-C_6H_4-OH + C_5H_5N\cdot CH_3Cl$$

Б. Синтез

1. ПОЛУЧЕНИЕ ИЗ АНИЗОИЛХЛОРИДА И АНИЗОЛА [170]

В колбу емкостью 500 мл, снабженную магнитной мешалкой и эффективным обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, загружают 100,8 г (0,59 моля) анизоилхлорида, 127 мл (1,17 моля) анизола и 4,5 г иода. Смесь кипятят в течение 15 ч, после чего охлаждают. Продукт реакции растворяют в 2,3 л изопропилового спирта и оставляют на ночь при комнатной температуре. Выпавший кристаллический продукт отфильтровывают, промывают 200 мл изопропилового спирта и сушат в вакуум-шкафу при 60—65 °С. Выход 4,4′-диметоксибензофенона составляет 114,7 г (80%), т. пл. 141—143 °С.

В колбу емкостью 100 мл, снабженную обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, загружают 19,4 г (0,08 моля) 4,4′-диметоксибензофенона, 60 г (0,52 моля) солянокислого пиридина и несколько кипятильных шариков. Реакционную смесь помещают в предварительно нагретую силиконовую баню (214—216 °С) и выдерживают при этой температуре в течение 4,75 ч, при этом смесь становится гомогенной. Теплую реакционную массу разбавляют 750 мл 2,8%-ной соляной кислоты и охлаждают до комнатной температуры; выпавший твердый осадок отфильтровывают, промывают водой и сушат в вакуум-шкафу при 60 °С. Выход неочищенного 4,4′-диоксибензофенона равен 15,9 г (93%), т. пл. 214,3—216 °С. Пробу 14,8 г такого бисфенола очищают перекристаллизацией из смеси 200 мл этанола и 500 мл воды с 1,0 г активированного угля; после фильтрации в горячем виде фильтрат оставляют на ночь при температуре 3 °С. Выпавший кристаллический продукт отфильтровывают и сушат в вакуум-шкафу при 90—95 °С. Получают 13,28 г (90%) 4,4′-диоксибензофенона, т. пл. 214,3—217 °С.

При деметилировании солянокислым пиридином больших количеств 4,4′-диметоксибензофенона особых осложнений не возникает. В этом случае процесс ведут при меньшем избытке солянокислого пиридина по отношению к диметоксипроизводному (4 моля/моль вместо 6 молей/моль, что составляет 100%-ный избыток) с использованием электрического колбонагревателя и механической мешалки. В больших количествах бисфенол лучше очищать * перекристаллизацией из 30 об.%-ной уксусной кислоты [170].

Суспензию 100 г 4,4′-диоксибензофенона в 160 мл ледяной уксусной кислоты и 375 мл воды нагревают почти до кипения и добавляют 6—7 г активированного угля. Раствор кипятят при перемешивании в течение нескольких минут и в горячем состоянии фильтруют, уголь промывают на фильтре 95 мл кипящей 30%-ной уксусной кислоты. Раствор бисфенола оставляют на ночь при комнатной температуре, после чего выпавший кристаллический продукт отфильтровывают, промывают небольшим количеством 30%-ной уксусной кислоты и сушат в вакуум-шкафу при 100—105 °С в течение продолжительного времени. Выход при перекристаллизации 82—86%.

2. ПОЛУЧЕНИЕ ИЗ *п*-ОКСИБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ [171]

Смесь 30 г (0,217 моля) *п*-оксибензойной кислоты, 20,4 г (0,217 моля) фенола, 67 г (0,49 моля) хлористого цинка и 317 г 103%-ной фосфорной кислоты, приготовленной смешением технической полифосфорной кислоты с технической фосфорной кислотой, нагревают при перемешивании до 40 °С.

* Эффективность очистки 4,4′-диоксибензофенона зависит от метода его синтеза (в ряде случаев требуется 5—7 повторных кристаллизаций). Описана очистка 4,4′-диоксибензофенона из 15%-ного водного раствора уксусной кислоты (с углем), т. пл. 217—218 °С. После возгонки при 180 °С (в печи)/4·10^{-3} мм рт. ст. получается продукт с т. пл. 218—219 °С [286].— *Прим. перев.*

К этой смеси при перемешивании в течение 1,5 ч добавляют 38 г (0,28 моля) треххлористого фосфора. Затем реакционную массу медленно нагревают до 60 °С, выдерживают при этой температуре 16 ч и разбавляют холодной водой. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают последовательно водой, 2,5%-ным раствором бикарбоната натрия, снова водой и сушат. Выход 4,4'-диоксибензофенона равен 42 г (90%), т. пл. 210,4—212 °С.

Решающее значение в этом способе синтеза диоксибензофенона имеет концентрация фосфорной кислоты, которая должна быть в интервале 95—106%.

X. 4,4'-ДИОКСИДИФЕНИЛ

А. Введение

Дебнер в 1876 г. впервые получил 4,4'-диоксидифенил [174] щелочным плавлением 4,4'-дифенилдисульфокислоты. Этот бисфенол впоследствии был синтезирован несколькими способами, однако до сих пор промышленное производство его отсутствует.

Наилучшим препаративным способом синтеза 4,4'-диоксидифенила остается замещение аминогрупп бензидина (21) диазотированием с последующим гидролизом до соответствующего бисфенола (22)

$$H_2N-C_6H_4-C_6H_4-NH_2 \ (\mathbf{21}) \rightarrow {}^{+}N_2-C_6H_4-C_6H_4-N_2^{+} \xrightarrow[H_2O]{H^+} HO-C_6H_4-C_6H_4-OH \ (\mathbf{22})$$

На основе этого способа разработан непрерывный способ получения 4,4'-диоксидифенила [175]. В промышленности бензидин получают из нитробензола через промежуточный гидразобензол

$$C_6H_5-NO_2 \xrightarrow{\text{восстановление}} C_6H_5-NH-NH-C_6H_5 \xrightarrow[H_2O]{H^+} \mathbf{21}$$

Другой путь синтеза 4,4'-диоксидифенила основан на сульфировании дифенила до 4,4'-дифенилдисульфокислоты (23) с последующим сплавлением ее со щелочью [176]

$$C_6H_5-C_6H_5 \xrightarrow{H_2SO_4} HO_3S-C_6H_4-C_6H_4-SO_3H \ (\mathbf{23}) \xrightarrow[\Delta]{OH^-} \mathbf{22}$$

В отличие от первой стадии, отработанной пока недостаточно хорошо, вторую стадию уже сейчас можно рекомендовать для практического внедрения.

Большой интерес представляет окислительная димеризация фенола под действием катализаторов или облучения

$$2\,C_6H_5-OH \xrightarrow[-2(H)]{\text{катализатор}} \mathbf{22}$$

Однако, как правило, в результате такой реакции 4,4'-диоксидифенил получается с низким выходом, загрязненный примесями других изомеров. Правда, в присутствии как катализатора четыреххлористого ванадия удавалось довести выход такого бисфенола до 46% [177].

Хей [178, 179] предложил элегантный способ проведения окислительной димеризации фенола с получением 4,4'-диоксидифенила. У стерически затрудненного фенола **24** оба *орто*-положения заняты, поэтому при окислительной дегидроконденсации его образуется исключительно соединение **25**. Последующая реакция **25** с **24** дает бисфенол **26**, при деалкилировании кото-

рого образуется 4,4'-диоксидифенил. Есть данные [180] о проведении двух последних реакций в одну стадию

$$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + CH_2{=}C(CH_3)_2 \longrightarrow \mathbf{24} \xrightarrow[O_2]{CuCl} \mathbf{25} \xrightarrow[\text{пиридин}]{24} \mathbf{26} \xrightarrow[280°C]{Al(\text{изо-}C_3H_7O)_3} 22 + CH_2{=}C(CH_3)_2$$

Опробованный только в лабораторных масштабах, этот способ можно использовать для получения такого бисфенола и в больших количествах, так как единственным побочным продуктом в этом процессе является изобутилен, который часто используют повторно. В расчете на 2,6-ди-*трет*-бутилфенол выход 4,4'-диоксидифенила высокой чистоты превышает 80%.

Известны еще два способа синтеза 4,4'-диоксидифенила с довольно высоким выходом. Одним из них является хлорирование дифенила, в результате которого преимущественно образуется 4,4'-дихлордифенил [181], последующий гидролиз которого дает 22 [182].

$$C_6H_5{-}C_6H_5 \xrightarrow{Cl_2} Cl{-}C_6H_4{-}C_6H_4{-}Cl \xrightarrow[H_2O]{OH^-} 22$$

Исходным веществом при получении 4,4'-диоксидифенила другим способом является фенантрахинон (27) [183].

$$\mathbf{27} \xrightarrow[2)\ KCl]{1)\ \text{олеум}} KO_3S{-}C_{14}H_6O_2{-}SO_3K \xrightarrow[\Delta]{KOH} HO{-}C_6H_3(COOH){-}C_6H_4{-}OH \xrightarrow[\Delta]{Ca(OH)_2} 22$$

Б. Синтез

Хотя в настоящее время 4,4'-диоксидифенил не производят в промышленных масштабах, интерес к такому бисфенолу весьма большой. Из всех способов, о которых шла речь выше, как нам кажется, два представляются перспективными для дальнейшего использования. Это — получение 4,4'-диоксидифенила из бензидина и димеризация 2,6-ди-*трет*-бутилфенола.

1. ПОЛУЧЕНИЕ ДИАЗОТИРОВАНИЕМ БЕНЗИДИНА

Ниже приводится лабораторная методика диазотирования бензидина [184]. Как уже говорилось, недавно запатентован [175] непрерывный способ производства бисфенола гидролизом солей диазония.

а. 4,4'-Диацетоксидифенил

200 г (1,09 моля) бензидина растворяют в 2,2 л горячей воды, содержащей 210 мл концентрированной соляной кислоты. Охлаждают раствор до 25 °С и добавляют к нему еще 235 мл соляной кислоты. Образующуюся суспензию охлаждают до температуры ниже 0 °С и добавляют к ней медлен-

но раствор 151 г (2,19 моля) нитрита натрия в 450 мл воды. После дополнительного перемешивания в течение 20 мин к раствору добавляют 1 г мочевины. Раствор 4,4′-дифенилен-*бис*-(диазонийхлорида) медленно добавляют к раствору 215 мл концентрированной серной кислоты в 4,4 л воды при 85—90 °С. После десятиминутного нагревания реакционную смесь охлаждают, выпавший 4,4′-диоксидифенил отфильтровывают и сушат. После этого его добавляют к 400 мл уксусного ангидрида, смесь кипятят в течение 3 ч и охлаждают. Выпавший диэфир отфильтровывают, получая 295 г продукта, последующей вакуум-разгонкой при остаточном давлении 0,1—0,5 мм рт. ст. и перекристаллизацией из бензола выделяют 172 г 4,4′-диацетоксидифенила, т. пл. 160—162 °С. Остаток, полученный при упаривании уксусного ангидрида из первоначального фильтрата, обрабатывают аналогичным образом. Это дает дополнительно 50 г диэфира, т. пл. 158—160 °С. Суммарный выход 4,4′-диацетоксидифенила равен 222 г (84%). С помощью дополнительной очистки можно довести температуру плавления продукта до 163—164 °С.

б. 4,4′-Диоксидифенил

К 75 г (0,28 моля) 4,4′-диацетоксидифенила в 200 мл этанола в течение 5 мин добавляют раствор 22 г гидроокиси натрия в 50 мл воды. Полученную смесь кипятят примерно 30 мин, после чего разбавляют 750 мл воды. Раствор сильно подкисляют 20%-ной соляной кислотой, нагревают на паровой бане в течение 1 ч и охлаждают. Выпавший твердый осадок отфильтровывают, промывают водой и сушат при 80 °С. Выход 4,4′-диоксидифенила 51 г (97%), т. пл. 279—282 °С. Перекристаллизацией из этанола получают чистый бисфенол в виде блестящих белых листочков, т. пл. * 279,5—281,5 °С.

2. ПОЛУЧЕНИЕ ИЗ 2,6-ДИ-*ТРЕТ*-БУТИЛФЕНОЛА [180]

Благодаря простоте синтеза 4,4′-диоксидифенила из 2,6-ди-*трет*-бутилфенола через промежуточный 3,3′,5,5-′тетра-*трет*-бутилдифенохинон, этот бисфенол и его производные должны стать доступными для дальнейшего изучения и использования [185].

а. 3,3′,5,5′-Тетра-трет-бутилдифенохинон

При энергичном перемешивании через смесь 0,2 г хлорида меди(I) и 0,24 г N,N,N′,N′-тетраметилэтилендиамина в 300 мл *трет*-бутанола пропускают кислород, поддерживая температуру в бане на уровне 30 °С. После полного растворения медной соли к раствору добавляют 50 г 2,6-ди-*трет*-бутилфенола, при этом в течение примерно 18 мин температура реакционной смеси повышается до 43,5 °С. Через 23 мин бурное течение реакции прекращается и выпадает коричневатый осадок, который отфильтровывают и дважды промывают порциями по 50 мл *трет*-бутанола, содержащими около 1 мл концентрированной соляной кислоты. После сушки в вакуум-сушильном шкафу получают 48,7 г 3,3′,5,5′-тетра-*трет*-бутилдифенохинона. При разбавлении фильтрата водой выпадает еще 0,6 г этого продукта. Пробу его (20 г) перекристаллизовывают в аппарате Сокслета из 250 мл уксусной кислоты, в результате получая 19,1 г кристаллического порошка коричнево-красного цвета с металлическим блеском, плавящегося с разложением при 245 °С. Суммарный выход после перекристаллизации равен 47,1 г (95%).

---

* 4,4′-Диоксидифенил, полученный этим способом, после кристаллизации из изопропилового спирта (с углем) имеет т. пл. 282—283 °С. При последующей возгонке при 180 °С (в печи)/0,5 мм рт. ст. температура плавления продукта повышается до 284—284,5 °С [286].— *Прим. перев.*

б. 4,4′-Диоксидифенил

В трехгорлую колбу емкостью 250 мл, снабженную холодильником, трубкой для ввода азота, термометром и мешалкой, загружают 50 г (0,12 моля) 3,3′,5,5′-тетра-*трет*-бутилдифенохинона, 55 г (0,26 моля) 2,6-ди-*трет*-бутилфенола и 5 мл пиридина. В течение 30 мин температуру поднимают до 260 °С, затем реакционную смесь охлаждают до 200 °С, после чего к ней добавляют 1,0 г изопропилата алюминия. При последующем нагревании до 250 °С происходит энергичное выделение изобутилена. Через 30 мин реакционная смесь затвердевает, поэтому температуру на 15 мин поднимают до 280 °С. Реакционную смесь охлаждают и растворяют в 800 мл горячего этилового спирта, содержащего 10 мл концентрированной соляной кислоты, обрабатывают активированным углем и фильтруют. Фильтрат упаривают до объема 350 мл и охлаждают льдом. При этом выпадает 37,5 г (0,2 моля, выход 82,5%) 4,4′-диоксидифенила, т. пл. 279—281 °С. Перекристаллизацией из этанола, содержащего небольшое количество водной соляной кислоты, получают чистый 4,4′-диоксидифенил, т. пл. 285 °С.

XI. ТЕТРАБРОМБИСФЕНОЛ А

А. Введение

Тетрабромбисфенол А, точное химическое название которого 2,2-*бис*-(4-окси-2,6-дибромфенил)пропан, находит применение в синтезе негорючих эпоксидных полимеров [260—265]. Зоннабенд [266] получил термопластичные эпоксидные полимеры на основе тетрабромбисфенола А. По сравнению с хлором бром оказывается более эффективным при создании негорючих материалов [260, 262, 265]. Поликарбонат тетрабромбисфенола А [267] имеет сравнительно плохие механические характеристики [268]. Огнестойкие материалы с высокой удельной ударной вязкостью получаются из смесей поликарбоната бисфенола А и однородного [269] или смешанного [270] поликарбоната тетрабромбисфенола А. Описанный Стефенсом [208] бисхлорформиат тетрабромбисфенола А (т. пл. 161—162 °С) используют в синтезе полиуретанов [271]. Как фунгицид тетрабромбисфенол А оказывается неэффективным [272].

В литературе описан только один способ синтеза тетрабромбисфенола А бромированием бисфенола А.

$$HO-C_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_4-OH \xrightarrow[\text{растворитель}]{\text{бромирующий агент}} HO-C_6H_2Br_2-C(CH_3)_2-C_6H_2Br_2-OH$$

Ранние работы в области синтеза такого бисфенола обобщены в обзоре Хенниса [273].

Бромирование можно вести смесью брома с хлором [274—276], но наиболее общепринятым является использование в этой реакции одного брома. Бромирование лучше протекает в смеси спирта с водой [273, 277].

Б. Синтез

Приведенная ниже методика получения тетрабромбисфенола А разработана Дитцлером [277]; она же положена в основу промышленного процесса производства такого бисфенола [273]. По этой методике получают

тетрамбромбисфенол А с т. пл. 181—182 °С. При бромировании в водном этаноле образуется продукт с т. пл. 161—162 °С. Лосев с сотр. [280], а также Шнелл [281] синтезировали тетрабромбисфенол А, по температуре плавления близкий к продукту, получаемому по способу Дитцлера.

К раствору бисфенола А (684 г, 3 моля) в 1050 мл метанола добавляют 450 мл воды. Такой раствор нагревают до 42 °С и вводят в него при перемешивании 1920 г (12 молей) брома, при этом температуру поддерживают на уровне 39,5—42 °С. Эта процедура занимает 4,3 ч. Указывают, что бром добавляют через трубку или воронку, погруженную в реакционную смесь. После дополнительного перемешивания в течение 2 ч при указанной температуре реакционную смесь охлаждают до комнатной температуры. После выдерживания в течение 60—70 ч выпавший осадок отфильтровывают, промывают восемь раз водой порциями по 2 л и сушат. Получают 1573 г. (96,4%) светло-желтого тетрабромбисфенола А, т. пл. 173,5—176,5 °С. После перекристаллизации из пропанола температура плавления повышается до 181—182 °С.

XII. АНАЛИЗ БИСФЕНОЛОВ

А. Общие вопросы

К проблеме анализа того или иного образца мономера для поликонденсации можно подходить с различных позиций. Для упрощения будем считать, что интересующий нас образец содержит преимущественно нужное нам соединение, причем температура плавления образца достаточно близка константам, которые были приведены в разделе синтеза бисфенолов. Первый вопрос, который обычно возникает, заключается в том, достаточно ли чистый данный образец для получения из него полимера высокого молекулярного веса. Чистоту бисфенолов обычно оценивают с помощью пробного синтеза полимера с бисхлорформиатом бисфенола А в присутствии пиридина в кипящем 1,2-дихлорэтане [186]. Эта реакция обычно завершается за несколько минут, и если оба исходных вещества очень чистые, то образующийся полимер имеет приведенную вязкость раствора 0,2 г полимера в 100 мл хлороформа 1 дл/г и выше. Чистоту бисхлорформиата бисфенола А можно определить проведением стандартного синтеза полимера с легкодоступным бисфенолом А высокой чистоты.

С помощью пробного синтеза полимера получают данные о функциональности того или иного образца мономера. Это очень важно с точки зрения определения наличия монофункциональных примесей, которые обрывают растущую полимерную цепь, и три- или тетрафункциональных примесей, которые могут приводить к образованию нерастворимых сшитых полимеров. Однако, если такой способ оценки чистоты мономеров не подкрепляется более фундаментальными аналитическими методами, он может давать ошибочные результаты. В частности, при пробном синтезе полимера очень трудно обнаружить в мономере примеси других его изомеров.

Некоторую информацию о чистоте мономеров иногда удается получить путем определения точки замерзания или застывания вещества, но этот способ имеет определенные ограничения. Так, резорцин, как правило, содержит примеси воды и фенола, которые вызывают сильно отличающиеся депрессии температуры замерзания [187]. Вместе с тем, если вода, которую легко определить методом К. Фишера, в малых количествах не очень опасна, то фенол как монофункциональное соединение может обрывать реакцию на стадии низкомолекулярного полимера.

Из аналитических методов наиболее хорошими считаются хроматографические, позволяющие определить и количественно оценить даже самые

незначительные примеси индивидуальных соединений. Для анализа бисфенола А используют бумажную, тонкослойную и газожидкостную хроматографии.

Как уже указывалось в разд. I,А, в техническом бисфеноле А основными примесями являются 2,4′-изомер (**3**), трифенол (**4**) и соединение Дианина (**5**). Андерсон с сотр. [188] не смог разделить все эти вещества методом одномерной бумажной хроматографии, хотя в анализе был использован остаток после упаривания маточного раствора от перекристаллизации исходного образца бисфенола А из хлорбензола. Эту задачу удалось решить с помощью двух хроматограмм, причем **3** и **5** проявлялись в виде отдельных пятен при применении в качестве элюента четыреххлористого углерода, тогда как **4** можно было определить по хроматограмме, в которой элюентом была вода, однако и в этом случае полного разделения **4** и **5** не происходило. Для обнаружения пятен хроматограммы опрыскивали *п*-нитробензолдиазонийфторборатом, площадь пятен измеряли планиметром. Так как соединения **3** и **5** более летучи, чем бисфенол А, Чалла и Германс [189] концентрировали эти примеси вакуум-возгонкой, причем им удалось добиться полного разделения примесей бумажной хроматографией путем элюирования смесью пропанола с керосином в атмосфере аммиака. Райнкинг и Барнабео [190] провели полуколичественный анализ бисфенола А круговой хроматографией с обращением фаз, используя для извлечения фенолов из бумаги, пропитанной трикрезилфосфатом, 0,125 М раствор тринатрийфосфата. При оценке количества примесей исходили из минимально определяемой их величины, которую находили отдельно. При этом концентрирование примесей перед анализом становится необязательным. Описана количественная тонкослойная хроматография с предварительным концентрированием примесей перекристаллизацией бисфенола А из хлорбензола, причем в качестве элюента используют смесь хлороформа с ацетоном [191].

Томинага [192] предложил прямой анализ бисфенола А методом газовой хроматографии, однако, как показали другие исследователи [188, 193, 194], в обычных условиях бисфенол А выходит с длинным хвостом, что, возможно, связано с его разложением в ходе анализа. Поэтому Джилл анализировал не сами фенолы, а их диацетаты [193]. Описан способ анализа фенолов в виде их триметилсилиловых эфиров с последующим хроматографированием на колонке с силиконовым каучуком OV-1 (1%) на хромосорбе G (НР) [195]. Вначале анализ лучше вести в изотермическом режиме, при этом элюируются **3**, **5** и **2**, после чего при программированном изменении температуры выходит **4**. С пламенно-ионизационным водородным детектором удалось определить примеси в количестве 0,005%, не прибегая к предварительному концентрированию их. Воду оценивают титрованием по К. Фишеру, а фенол определяют отдельным хроматографическим анализом [196].

В некоторых случаях метод газовой хроматографии используют для анализа гидрохинона и резорцина [156, 197—202]. Методами тонкослойной и бумажной хроматографии анализируют продукты конденсации фенола и формальдегида, среди которых есть много важных изомеров бисфенола F [203].

Б. Пробный синтез полимера [186]

Бисхлорформиат бисфенола А получают по методике, описанной в разд. XIII, Б,1, и перекристаллизовывают из гептана; температура плавления 95—96 °С. 1,2-Дихлорэтан выдерживают над прокаленными молекулярными ситами марки 5А. Пиридин перегоняют и хранят над молекулярными ситами.

В двухгорлую колбу емкостью 100 мл, снабженную магнитной мешалкой, трубкой для ввода сухого азота и обратным холодильником с хлор-

кальциевой трубкой, загружают 3,532 г (0,1000 моля) бисхлорформиата бисфенола А, 0,1000 моля бисфенола, взвешенного с точностью до 1 мг, и 40 мл 1,2-дихлорэтана. Смесь продувают в течение 10 мин азотом, после чего нагревают до температуры примерно 65—70 °С. При этой температуре через холодильник сразу вводят 3,2 мл (0,40 моля) пиридина, при этом смесь практически сразу же закипает и в течение 1 мин сильно загустевает. Раствор кипятят в течение 30 мин, охлаждают и выливают при сильном перемешивании в 250 мл метанола. Выпавший полимер отфильтровывают, промывают небольшим количеством метанола, промывают в смесителе двумя порциями воды и сушат в вакуум-шкафу в течение 24 ч при 75 °С. Приведенная вязкость раствора 0,2 г полимера в 100 мл хлороформа при 25 °С при использовании достаточно чистых бисфенолов должна быть не ниже 0,5, а лучше не ниже 0,75 дл/г. Выход полимера колеблется в интервале 85—95%.

Этот метод применим также к 2,2′-(*м*-фенилендиокси)диэтанолу [204] и другим диолам нефенольного типа.

XIII. БИСХЛОРФОРМИАТЫ

А. Введение

Хлорформиаты синтезируют взаимодействием бисфенолов с фосгеном в присутствии катализатора

$$\mathrm{HOArOH} + 2\mathrm{COCl_2} \xrightarrow{\text{катализатор}} \mathrm{Cl{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}{-}O{-}Ar{-}O{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}{-}Cl} + 2\mathrm{HCl}$$

В 1925 г. впервые были получены бисхлорформиаты гидрохинона и резорцина при использовании в качестве катализаторов диалкиланилинов [205]. Позднее в качестве катализаторов стали применять стеарилтриметиламмонийхлорид [206, 207], третичные амиды [208], анионообменные смолы [209] и алкиламины [210].

Из 11 бисфенолов, о которых шла речь в этой главе, не охарактеризованным остается только бисхлорформиат фенолфталеина, о котором известно лишь, что он представляет собой вязкое маслообразное вещество [208]. Для бисхлорформиатов резорцина [205] и 4,4′-диоксидифенилсульфона [211] в литературе есть данные только об их температуре плавления.

Б. Синтез

В качестве примеров приведены методики получения бисхлорформиатов в присутствии как катализаторов стеарилтриметиламмонийхлорида и N,N-диметиланилина. С такими катализаторами получают большинство бисхлорформиатов бисфенолов.

1. БИСХЛОРФОРМИАТ БИСФЕНОЛА А [206]

Стеарилтриметиламмонийхлорид выпускают в виде водного раствора («Аликват 7»). В чистом виде его получают с помощью вакуум-отгонки воды с последующей повторной азеотропной перегонкой с бензолом и окончательной сушкой в вакууме при 50 °С. Плавится он с разложением при 185—221 °С.

Реакцию проводят в колбе емкостью 500 мл, снабженной термометром, мешалкой, холодильником, к концу которого присоединяют второй холо-

дильник, охлаждаемый смесью сухого льда с ацетоном, и трубкой для подачи газа, которая погружена в реакционную массу. В колбу загружают смесь 22,8 г (0,1 моля) бисфенола А, 3,45 г (0,01 моля) стеарилтриметиламмонийхлорида и 250 мл хлорбензола и охлаждают ее до 0 °С. В один прием добавляют 22 г (0,22 моля) сжиженного фосгена, после чего реакционную смесь медленно нагревают. При 20 °С фосген закипает, а при 40 °С начинается выделение хлористого водорода. Температура быстро повышается до 90 °С, а затем медленно до 125 °С. После выдерживания в течение 75 мин при 125 °С (суммарная продолжительность реакции составляет 3 ч) реакционную смесь охлаждают до комнатной температуры, катализатор отфильтровывают и промывают хлорбензолом; фильтраты объединяют и упаривают хлорбензол в вакууме на паровой бане. Остаток растворяют в 150 мл толуола, нерастворимые вещества отфильтровывают. Затем раствор пропускают через колонку с силикагелем (3 × 30 см, 28—200 меш) и извлекают продукт 300 мл толуола. После отгонки толуола получают 33,2 г (94%) бисхлорформиата бисфенола А. Очищают его перекристаллизацией из 150 мл *н*-гексана. Бисхлорформиат, чистота которого позволяет использовать его в качестве мономера, имеет т. пл. 93—95 °С.

2. БИСХЛОРФОРМИАТ 4,4'-ДИОКСИБЕНЗОФЕНОНА [170]

В трехгорлую колбу объемом 2 л, снабженную трубкой для подачи газа, мешалкой, термометром, капельной воронкой и холодильником, охлаждаемым смесью сухого льда с ацетоном и закрытым хлоркальциевой трубкой, загружают 53,6 г (0,250 М) 4,4'-диоксибензофенона и 600 мл метиленхлорида. При 7—9 °С к такой смеси добавляют в течение 25 мин 74 г (0,75 моля) газообразного фосгена. После этого в течение 90 мин при 8—14 °С в колбу вводят раствор 60,6 г (0,5 моля) N,N-диметиланилина, при этом бисфенол постепенно растворяется, давая красно-коричневый раствор. Охлаждающую баню снимают и раствор выдерживают 65 мин. За это время реакционная масса принимает комнатную температуру (26 °С). В вакууме отгоняют метиленхлорид и избыток фосгена, а остаток экстрагируют толуолом двумя порциями по 500 мл. Красный толуольный экстракт пропускают через колонку диаметром 40 и высотой 450 мм, наполненную силикагелем. Элюируют продукт толуолом, пропуская его до тех пор, пока не наберется 5,5 л бесцветного раствора. Толуол отгоняют в вакууме, а остаток перекристаллизовывают из 700 мл смеси толуола с гептаном (50 : 50 по объему). Выход бисхлорформиата 4,4'-диоксибензофенона 57,2 г (67%), т. пл. 130, 3—131, 9 °С. Еще 4,3 г (5%) несколько менее чистого продукта извлекают из упаренного маточного раствора.

Элементарный анализ
Вычислено для $C_{15}H_8Cl_2O_5$, %:
C 53,13; H 2,38; Cl 20,91.
Найдено, %: C 53,14; H 2,36; Cl 21,31.

В. Физические свойства

В табл. 8.1 приведены температуры плавления бисхлорформиатов бисфенолов, типы растворителей, использующихся для их перекристаллизации, и температуры кипения. Собственно этим и органичивается круг имеющихся в литературе физических констант таких соединений. Характеристической полосой в ИК-спектрах бисхлорформиатов является карбонильная полоса в области 5,62—5,65 мкм [212].

Таблица 8.1

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БИСХЛОРФОРМИАТОВ РЯДА БИСФЕНОЛОВ

Бисфенол	Свойства бисхлорформиатов			Литература
	т. пл., °С	т. кип., °С/мм рт. ст.	растворитель для перекристаллизации	
Бисфенол А	93—95		*н*-Гексан	206, 208, 209, 211
	96—98	183—187/0,2		213
Тетрахлорбисфенол А	164—166		*н*-Гептан	206
	163—165		Бензол	213
Гидрохинон	100—101		*н*-Гексан или *н*-гептан	206
	98—100		*н*-Гексан	208
4,4′-Диоксидифенилметан	60—61		*н*-Гексан или *н*-гептан	206
4,4′-Диоксидифенил	127			210
4,4′-Диоксибензофенон	130—132		Смесь (1 : 1) толуола с *н*-гептаном	170
1,1′-*бис*-(4-Оксифенил)циклогексан	50—51	228/0,7		213
4,4′-Диоксидифенилсульфон	139—141			211
Резорцин	46	155/30		205

Г. Анализ бисхлорформиатов

Изомерный состав (чистота) бисхлорформиата определяется по меньшей мере частично изомерным составом исходного бисфенола. Как правило, бисхлорформиат очищают перекристаллизацией, поэтому в большинстве случаев однородность его не ниже, чем исходного бисфенола. Чистоту бисхлорформиатов бисфенолов оценивают с помощью пробного синтеза полимера с бисфенолом А высокой чистоты (см. разд. XI, Б). Наличие свободных гидроксильных групп или симметричных карбонатных групп даже в небольшом количестве можно определить в бисхлорформиате по ИК-спектрам. Точное положение полос таких примесей устанавливают с помощью соответствующих модельных соединений.

XIV. ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ БИСФЕНОЛОВ

На основе бисфенолов в последние 20 лет получено так много различных полимеров, что здесь, конечно, мы имеем возможность остановиться только на некоторых из них. Сведения о многих полимерах бисфенолов можно почерпнуть из книги Сёренсона и Кемпбела [214] и Энциклопедии по пластмассам [215].

А. Промышленные полимеры

Хотя впервые бисфенол А начали применять на практике для синтеза фенольных смол [4], в настоящее время большее значение имеют другие полимеры на его основе. Бисфенол А используют главным образом в про-

изводстве эпоксидных полимеров, которые получают по следующей схеме:

$$HO-C_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_4-OH + \underset{\diagdown O \diagup}{CH_2-CH}-CH_2Cl + NaOH \rightarrow$$

$$\rightarrow \underset{\diagdown O \diagup}{CH_2-CH}-CH_2-O-\left[-C_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_4-OCH_2-\underset{OH}{CH}-CH_2O-\right]_n-CH_2\underset{\diagdown O \diagup}{CH-CH_2} +$$

$$+ NaCl + H_2O$$

Величина n зависит от молярного соотношения эпихлоргидрина и бисфенола А. При большом избытке эпихлоргидрина n приближается к нулю и в результате реакции получается в основном диглицидиловый эфир бисфенола А. При уменьшении количества эпихлоргидрина n возрастает, причем еще более высокомолекулярные полимеры можно получить обработкой данной смолы бисфенолом А. Промышленность выпускает эпоксидные полимеры с n до 15.

Таким образом, сами эпоксидные смолы являются не чем иным, как реакционноспособными преполимерами, конечные изделия из которых получают превращением их в сшитые полимеры путем обработки аминами или ангидридами, реагирующими с эпоксидными группами, или этерификации гидроксильных групп жирными кислотами и т. п. Эпоксидные полимеры широко используют в покрытиях, клеях, слоистых и армированных пластиках и заливочных компаундах.

Полимерами, близкими к эпоксидным смолам, являются полиоксиэфиры, или феноксиполимеры (27а) [216, 217]. Хотя у таких полимеров нет эпоксидных групп, но благодаря достаточно высокому молекулярному весу они обладают хорошими механическими свойствами и без дополнительной химической обработки. Эти полимеры относятся к типичным термопластам, которые можно перерабатывать литьем под давлением, экструзией и т. д.

$$-\left[-C_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_4-OCH_2-\underset{OH}{CH}-CH_2O-\right]_n-$$

27а

Из их растворов получают покрытия, которые при желании можно отверждать диизоцианатами и другими соединениями, реагирующими с гидроксильными группами.

На втором месте за эпоксидными полимерами по объему потребляемого бисфенола А идут поликарбонаты [218], которые обычно синтезируют поликонденсацией бисфенола А с фосгеном или дифенилкарбонатом

$$HO-C_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_4-OH + COCl_2 \xrightarrow{-2HCl}$$

$$-\left[-O-C_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_4-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\right]_n$$

$$HO-C_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_4-OH + C_6H_5-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-C_6H_5 \xrightarrow{-2C_6H_5OH}$$

Поликарбонаты отличаются высокой удельной ударной вязкостью и хорошей стабильностью размеров в широком интервале температур, высокими диэлектрическими характеристиками, прозрачностью. Поликарбонаты — недостаточно огнестойкие полимеры, но их горючесть можно снизить путем химической модификации полимеров и, в частности, заменой части бисфенола А в полимере на тетрахлор- или тетрабромбисфенол А. Промышленность освоила также выпуск смеси или сплава (циколой 800) поликарбоната А и сополимера бутадиена со стиролом и акрилонитрилом [219]. В СССР привлек к себе внимание поликарбонат бисфенола С [45].

Значительный интерес вызывают также блок-сополимеры поликарбоната бисфенола А и других полимеров, например полисилоксана (**28**) [222]:

$$-\left[-O-C_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_4-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\right]_m-O-C_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_4-\left[-O-Si(CH_3)_2-\right]_n-$$

28

В последние годы семья промышленных полимеров на основе бисфенолов пополнилась простыми ароматическими полиэфирами, получаемыми по одной из следующих двух схем:

$$NaO-C_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_4-ONa + Cl-C_6H_4-SO_2-C_6H_4-Cl \xrightarrow[C_6H_5Cl]{\text{ДМСО}}$$

29

$$\rightarrow -\left[-O-C_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_4-O-C_6H_4-SO_2-C_6H_4-\right]_n- + 2NaCl$$

30

$$NaO-C_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_4-ONa + Br-C_6H_4-C_6H_4-Br \xrightarrow[(C_6H_5)_2CO,\ C_6H_5CH_3]{CuCl,\ C_5H_5N}$$

31

$$\rightarrow -\left[-O-C_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_4-O-C_6H_4-C_6H_4-\right]_n- + 2NaBr$$

Атомы хлора в 4,4′-дихлордифенилсульфоне (**29**), активированные электроноакцепторной сульфогруппой, вступают в реакцию нуклеофильного замещения с фенолятами щелочных металлов, причем высокомолекулярные полимеры образуются при проведении поликонденсации в полярных апротонных растворителях, главным образом в диметилсульфоксиде, при температуре ниже 160 °С [166]. При использовании неактивированных ароматических дигалогенидов, например **31**, реакцию ведут в присутствии соли одновалентной меди как катализатора в более жестких условиях [221]. Полиэфир **30**, известный под названием «полисульфон», представляет собой жесткий прочный термопласт, устойчивый к действию кислот и оснований, с хорошими электрическими характеристиками, прекрасной устойчивостью к крипу и низкой воспламеняемостью. Благодаря высокой устойчивости такого полимера к термоокислительной деструкции его можно длительно использовать на воздухе при температурах до 170 °С.

Некоторое применение бисфенол А находит в синтезе ненасыщенных полиэфиров. Промышленность выпускает полимер на основе продукта взаимодействия бисфенола А с окисью пропилена и фумаровой кислоты [222]

$$-\left[-\overset{O}{\overset{\|}{O}}CCH{=}CH\overset{O}{\overset{\|}{C}}O-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}H-CH_2O-C_6H_4-\underset{CH_3}{\underset{|}{\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}}}-C_6H_4-OCH_2\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}H-\right]_n-$$

Изделия из такого полимера получают проведением сополимеризации его с ненасыщенными мономерами, например стиролом, в присутствии стеклянного или другого армирующего наполнителя.

Б. Экспериментальные полимеры

Среди первых достаточно подробно исследованных полимеров на основе бисфенолов были и полимеры [223], образующиеся в результате поликонденсации бисфенолов и бифункциональных галогенидов фосфора, например дихлорангидрида фенилфосфиновой кислоты:

$$HO-Ar-OH+Cl-\underset{C_6H_5}{\underset{|}{\overset{O}{\overset{\|}{P}}}}-Cl \longrightarrow -\left[-OAr-O-\underset{C_6H_5}{\underset{|}{\overset{O}{\overset{\|}{P}}}}-\right]_n- +2HCl$$

Следует отметить, что если вначале удавалось синтезировать только низкомолекулярные полимеры такого химического строения с сравнительно невысокой теплостойкостью [224, 225], то впоследствии были достигнуты определенные успехи на пути повышения молекулярного веса полимеров. Однако до настоящего времени промышленное производство их отсутствует. Полимеры на основе соединений трехвалентного фосфора практически не имеют самостоятельного значения как пластики, вместе с тем как мономерные [226], так и полимерные [227, 228] фосфиты бисфенола А рекомендуют использовать в качестве стабилизаторов поливинилхлорида и других полимеров.

На основе бисфенолов сравнительно давно получены их бисаллилкарбонаты, предназначенные для изготовления заливочных компаундов [229, 230]. В настоящее время широкое практическое применение находят другие материалы, в том числе диаллилфталат, диаллилизофталат и диэтиленгликольбисалликарбонат. Известные уже в течение ряда лет сложные полиэфиры бисфенолов и дикарбоновых кислот (полиарилаты) исследованы подробно Коршаком и Виноградовой в СССР, Кониксом в Бельгии и некоторыми другими учеными. Такие полиэфиры, как однородные и смешанные полиарилаты бисфенола А и терефталевой кислоты, по свойствам близки ряду широко известных термопластов [231, 232], однако авторы не располагают данными о том, производятся в промышленности такие полимеры или нет. Указанные полимеры подробно освещены в книгах Гудмена и Риса [233], а также Коршака и Виноградовой [234].

Выше речь шла о полимерах, содержащих в основной цепи атомы кислорода. Известны также конденсационные полимеры на основе бисфенолов, в которых атомы кислорода хотя бы частично заменены на другие атомы или группы атомов, например —S—, —NR—. Так,замена в основной цепи поликарбонатов одного атома кислорода на азот приводит к полиуретану. Полиуретаны бисфенолов получают поликонденсацией вторичных диаминов и бисхлорформиатов бисфенолов [214] по схеме

$$Cl-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OAr-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Cl+H-\overset{R}{\overset{|}{N}}-R'-\overset{R}{\overset{|}{N}}-H \longrightarrow$$

$$\longrightarrow -\left[-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OArO-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{R}{\overset{|}{N}}-R'-\overset{R}{\overset{|}{N}}-\right]_n- +2HCl$$

Полимеры, аналогичные полиоксиэфирам, получают взаимодействием диглицидилового эфира бисфенола с первичным амином [235] или вторичным диамином [236]

$$\underset{\diagdown O \diagup}{CH_2-CH}-CH_2-OArO-CH_2-\underset{\diagdown O \diagup}{CH-CH_2}+H-\overset{R}{\overset{|}{N}}-H \longrightarrow$$

$$\longrightarrow -\left[-OCH_2-\underset{OH}{\underset{|}{CH}}-CH_2-OArO-CH_2-\underset{OH}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\overset{R}{\overset{|}{N}}-\right]_n-$$

$$\underset{\diagdown O \diagup}{CH_2-CH}-CH_2-OArO-CH_2-\underset{\diagdown O \diagup}{CH-CH_2}+H-\overset{R}{\overset{|}{N}}-R'-\overset{R}{\overset{|}{N}}-H \longrightarrow$$

$$\longrightarrow -\left[-OCH_2\underset{OH}{\underset{|}{CH}}-CH_2-OArO-CH_2-\underset{OH}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\overset{R}{\overset{|}{N}}-R'-\overset{R}{\overset{|}{N}}-\right]_n-$$

При обработке диглицидилового эфира тиоцианатом аммония образуется эпитиосоединение, например **32**. Такие соединения отверждаются различными отвердителями, давая термореактивные полимеры, аналогичные отвержденным продуктам на основе эпоксидных смол [237].

$$\underset{\diagdown S \diagup}{CH_2-CH}-CH_2-O-C_6H_4-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-C_6H_4-OCH_2-\underset{\diagdown S \diagup}{CH-CH_2}$$

32

Поликонденсацией бисфенола или чаще его динатриевой соли с дисульфохлоридами получают полисульфонаты [214, 238]

$$NaOArONa+Cl-SO_2-Ar'-SO_2-Cl \longrightarrow$$

$$\longrightarrow -[-OArO-SO_2-Ar'-SO_2-]_n- \; +2NaCl.$$

В США полимеры такого типа выпускаются на пилотных установках.

Из бисфенолов и различных дигалогенидов можно также синтезировать и другие типы полимеров, например приведенные в табл. 8.2.

Таблица 8.2

ПОЛИМЕРЫ БИСФЕНОЛОВ И ДИГАЛОГЕНИДОВ

Дигалогенид	Тип полимера	Литература
$CSCl_2$	Политиокарбонат	240
$(C_6H_5)_2CCl_2$	Полиортокарбонат	241
CH_2X_2	Полиформаль	242, 243

Сополимеры различных классов высокомолекулярных соединений можно получить поликонденсацией бисфенола или его производных со смесью различных реагентов. Таким способом были, в частности, синтезированы поликарбонатоэфиры [244], полиэфироамиды [245], поликарбонатоуретаны [246], поликарбонатоуретаномочевины [247], полиэфироангидриды [248] и полиэфиросульфонаты [249]. Поликарбонатоуретаны выпускаются на полупромышленной установке.

К экспериментальным полимерам относятся также модифицированные поликарбонаты бисфенола А. Фотохимическое хлорирование [250] идет преимущественно по метильным группам, а не в ароматическое ядро. Полу-

ченные таким образом полимеры обладают повышенной огнестойкостью, но худшими механическими свойствами. Растворимые привитые сополимеры получают [251] сополимеризацией стирола и сополикарбоната бисфенола А и диаллилдиана (33)

$$\left[\ (CH_2{=}CH{-}CH_2)(HO)C_6H_3{-}C(CH_3)_2{-}C_6H_3(OH)(CH_2{-}CH{=}CH_2)\ \right]_n$$

33

Привитые сополимеры можно также синтезировать фосгенированием смеси бисфенола А и поликонденсационного полимера со свободными гидроксильными или карбоксильными группами [252].

На основе бисфенолов были также синтезированы самые различные полимеры с помощью менее распространенных способов. В их числе приведенный ниже ряд полимеров.

а. Полиэфироимиды [253]

$$CH_3{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}O{-}Ar{-}O{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}CH_3 + 2\ HOOC{-}C_6H_3(CO)_2O \longrightarrow 2CH_3COOH +$$

$$+\ O(CO)_2C_6H_3{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}O{-}Ar{-}O{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}C_6H_3(CO)_2O \xrightarrow[2)\ 225-240^\circ C]{1)\ H_2N-Ar'-NH_2}$$

$$\longrightarrow \left[-OArO{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}C_6H_3(CO)_2N{-}Ar'{-}N(CO)_2C_6H_3{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-} \right]_n$$

б. Полимеры с триазиновыми циклами [254]

$$\left[-O{-}C_6H_4{-}C(CH_3)_2{-}C_6H_4{-}O{-}C_3N_3(NC_5H_{10}){-} \right]_n$$

в. Фосфонитрильные полимеры [255]

$$\left[-P(C_6H_5)\langle N{=}P(C_6H_5)_2{-}N{=}P(C_6H_5)_2{-}N\rangle P(C_6H_5)-O-C_6H_4-C_6H_4-O-\right]_n$$

г. Полимеры на основе дипропиолатов [256]

$$HO-C_6H_4-C_6H_4-OH + HC\equiv C-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-CH_2-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}-CH_2-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C\equiv CH \rightarrow$$

$$\rightarrow \left[-O-C_6H_4-C_6H_4-O-CH{=}CH-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-CH_2-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}-CH_2-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH{=}CH-\right]_n$$

д. Полиарилоксисиланы [257]

$$HOArOH + R_2Si(NHC_6H_5)_2 \rightarrow 2C_6H_5NH_2 + \left[-OArO-\underset{R}{\overset{R}{Si}}-\right]_n$$

е. Полимеры на основе циклических силазанов [258]

$$HO-C_6H_4-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}-C_6H_4-OH + [(CH_3)_2SiNH]_3 \rightarrow$$

$$\rightarrow NH_3 + \left[-O-C_6H_4-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}-C_6H_4-O-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{Si}}-NH-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{Si}}-NH-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{Si}}-\right]_n$$

ж. Полиэфироамиды на основе бисфенолов и N,N'-дизамещенных бис-(2-оксазолидинонов) [259]

$$HO-Ar-OH + \text{(2-оксазолидинон)}N-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Ar'-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-N\text{(2-оксазолидинон)} \xrightarrow{NaOCH_3}$$

$$\rightarrow \left[-OArOCH_2CH_2-NH-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Ar'-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH-CH_2CH_2-\right]_n + 2CO_2$$

ДОПОЛНЕНИЕ К РУССКОМУ ИЗДАНИЮ

КАРДОВЫЕ БИСФЕНОЛЫ

К кардовым * бисфенолам можно отнести описанные выше бисфенол С и фенолфталеин (см. разд. II и V). К настоящему времени описано получение и использование для синтеза полимеров большого количества кардовых бисфенолов, в их числе бисфенолы с фталидной, фталимидиновыми, флуореновой, антроновой и аценафтеноновой группами.

А. Бисфенолы с фталимидиновыми группами

Общим способом синтеза бисфенолов с фталимидиновыми группами (I) является реакция фенолфталеина с аминами или аммиаком.

HO—C₆H₄—C—C₆H₄—OH; N—R; C=O

I

а) H, б) CH_3, в) C_2H_5, г) C_2H_4OH,

д) C_2H_4Cl, е) $CH_2—CH=CH_2$, ж) C_6H_5.

Бисфенол Iд был синтезирован из бисфенола Iг и хлористого тионила.

1. 3,3-*БИС*-(4′-ОКСИФЕНИЛ)ФТАЛИМИДИН (ИМИД ФЕНОЛФТАЛЕИНА)

Имид фенолфталеина получают взаимодействием фенолфталеина с водным раствором аммиака при комнатной температуре [287—291] или при нагревании в автоклаве [287, 288, 290], а также конденсацией фталимида с фенолом в присутствии $SnCl_4$ [289].

Синтез из фенолфталеина и аммиака при комнатной температуре [287]

В колбу емкостью 1,5 л загружают 100 г фенолфталеина и 1000 мл 25%-ного водного раствора аммиака, перемешивают при комнатной температуре 10—15 суток. Выпавший продукт отфильтровывают, промывают водой и сушат при 130 °С. Фильтрат подкисляют раствором соляной кислоты и выпавший продукт обрабатывают так же, как и основную массу. Высушенный имид фенолфталеина кристаллизуют из 50%-ного водного метанола (или

* Подробнее о кардовых мономерах и полимерах см. в гл. 6.

этанола) с активированным углем, причем обесцвечивание углем осуществляют до разбавления спиртового раствора бисфенола водой. Кристаллизованный продукт сушат при 110—120° С, выход 3,3-*бис*-(4'-оксифенил)фталимидина 80 г (80% теоретического), т. пл. 281—281,5 °С.

Синтез в автоклаве [287]

В качающийся автоклав загружают 40 г фенолфталеина и 80 мл 25%-ного водного раствора аммиака. Реакцию осуществляют при перемешивании в течение 5—6 ч при 130 °С. Реакционную массу подкисляют, выливая ее в раствор соляной кислоты, выпавший продукт отфильтровывают и промывают водой. Дальнейшая обработка имида фенолфталеина, а также выход и температура плавления продукта аналогичны описанным для синтеза такого бисфенола при комнатной температуре.

2. 2-АЛКИЛ-3,3-*БИС*-(4'-ОКСИФЕНИЛ)ФТАЛИМИДИНЫ

Бисфенолы Iб, Iв и Iе синтезируют взаимодействием фенолфталеина с водными растворами метиламина [291], этиламина [287, 288, 292] и с аллиламином [287, 288, 292] соответственно. Реакцию с метиламином осуществляют при комнатной температуре, в остальных случаях синтез ведут в автоклаве при повышенных температурах.

2-Метил-3,3-бис-(4'-оксифенил)фталимидин [291]

Фенолфталеин смешивают с 40%-ным водным раствором метиламина (100 мл на 10 г фенолфталеина) при комнатной температуре, через 20 ч раствор обесцвечивается. Раствор выливают в смесь льда с концентрированной соляной кислотой, отфильтровывают, промывают водой. Выход бисфенола после кристаллизации из водного спирта 98%, т. пл. 273 °С.

2-Этил-3,3-бис-(4'-оксифенил)фталимидин [277, 287, 292]

100 г фенолфталеина растворяют в 500 мл 50%-ного водного раствора этиламина и загружают в качающийся автоклав, предварительно продутый азотом. Затем вновь продувают автоклав азотом и создают в автоклаве азотом давление 50—100 атм. Реакцию осуществляют при перемешивании в течение 10—20 ч при 120—140 °С. Затем после охлаждения реакционную массу выливают, перемешивая, в 10%-ный водный раствор соляной кислоты. Выпавший продукт отфильтровывают, промывают сначала холодной, затем горячей водой, сушат при 110 °С и перекристаллизовывают 2—3 раза из диоксана и один раз из этанола и сушат при 120 °С. Выход 65 г (60% теоретического), т. пл. 292—293 °С [287].

2-Аллил-3,3-бис-(4'-оксифенил)фталимидин [287, 288, 292]

100 г фенолфталеина растворяют в 100 мл аллиламина и загружают в предварительно продутый азотом качающийся автоклав, создают в автоклаве азотом давление 50—100 атм. Реакцию осуществляют при перемешивании в течение 10—20 ч при 100—130° С. Обработку реакционной массы

и кристаллизацию полученного продукта проводят аналогично описанному выше для 2-этил-3,3-*бис*-(4'-оксифенил)фталимидина. После этого получают 2-аллил-3,3-*бис*-(4'-оксифенил)фталимидин с выходом 61,2 г (55% теоретического), т. пл. 264,5—265 °С [287].

3. 2-(β-ОКСИЭТИЛ)-3,3-*БИС*-(4'-ОКСИФЕНИЛ)ФТАЛИМИДИН [287, 288, 293]

Бисфенол Iг — 2-(β-оксифенил)-3,3-*бис*-(4'-оксифенил)фталимидин— синтезируют взаимодействием фенолфталеина с моноэтаноламином как при комнатной, так и при повышенной температуре; существенное влияние на скорость протекания этой реакции оказывает не только температура, но и величина избытка моноэтаноламина [287].

В трехгорлую колбу емкостью 1 л, снабженную мешалкой, обратным воздушным холодильником и трубкой для подачи инертного газа, последовательно загружают 400 г фенолфталеина и 200 мл перегнанного при 74 °С/10 мм рт. ст. бесцветного моноэтаноламина. Колбу продувают инертным газом и при слабом токе инертного газа и перемешивании нагревают при 130—140 °С в течение 12—16 ч (при этом цвет реакционной массы изменяется до желтого). Реакционную массу выгружают из колбы и после охлаждения измельчают *. Полученный порошок медленно добавляют при перемешивании к охлажденному раствору соляной кислоты ** (200 мл концентрированной соляной кислоты в 1200 мл воды). После перемешивания в течение 3—6 ч выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой до нейтральной реакции, а затем горячей водой (с постепенным увеличением температуры до 90—95 °С). Продукт сушат в вакууме при 80—100 °С, в результате получают 380—390 г сухого вещества, которое растворяют в 1 л кипящего диоксана (из расчета на 100 г 250 мл диоксана), раствор отфильтровывают, добавляют к горячему раствору 20—40 мл воды и охлаждают при перемешивании. После одной кристаллизации из диоксана выход 320—350 г (70—77% теоретического), т. пл. 260—261,5 °С, после второй кристаллизации т. пл. 262—264 °С. Еще одна кристаллизация из этанола повышает температуру плавления до 265—266 °С [287].

4. 2-(β-ХЛОРЭТИЛ)-3,3-*БИС*-(4'-ОКСИФЕНИЛ)ФТАЛИМИДИН [287, 288, 294]

Бисфенол Iд — 2-(β-хлорэтил)-3,3-*бис*-(4'-оксифенил)фталимидин — получают реакцией 2-(β-оксиэтил)-3,3-*бис*-(4'-оксифенил)фталимидина (Iг) с хлористым тионилом.

В колбу, снабженную термометром, хлоркальциевой трубкой и капельной воронкой, загружают 50 г 2-(β-оксиэтил)-3,3-*бис*-(4'-оксифенил)-фталимидина и приливают порциями 100 мл хлористого тионила, следя за тем, чтобы температура в колбе не превышала 27 °С. Реакцию осуществляют при 25—27 °С в течение 6,5 ч. Образовавшийся раствор выливают медленно, при перемешивании в воду со льдом. Выпавший продукт отфильтровывают, промывают холодной водой до нейтральной реакции, а затем многократно горячей водой, постепенно повышая температуру воды с 60 до 95 °С. Высушенный в вакууме при 80 °С продукт кристаллизуют три раза из метанола и сушат в вакууме при 80 °С. После этого 2-(β-хлорэтил)-3,3-*бис*-(4'-оксифенил)фталимидин имеет т. пл. 255 °С (с разл.), выход 25 г (47,5% теоретического).

* Если синтез осуществить при загрузке 800 мл моноэтаноламина на 400 г фенолфталеина, то после охлаждения получают подвижный раствор.

** Избыток моноэтаноламина можно удалить из реакционной массы отгонкой с паром.

5. 2-ФЕНИЛ-3,3-*БИС*-(4'-ОКСИФЕНИЛ)ФТАЛИМИДИН (АНИЛИД ФЕНОЛФТАЛЕИНА) [287, 288, 295]

Анилид фенолфталеина (Iж) получают взаимодействием фенолфталеина со смесью анилина и солянокислого анилина при кипении реакционной массы.

Синтез анилида фенолфталеина [287]

В колбу, снабженную мешалкой, трубкой для ввода инертного газа и насадкой Вюрца с алонжем и приемником, загружают 200 г фенолфталеина, 400 г солянокислого анилина и 800 мл анилина. Колбу продувают инертным газом и при медленном токе инертного газа нагревают реакционную массу до кипения. Реакцию осуществляют при кипении в течение 6 ч (во время процесса из реакционной среды отгоняется вода и немного анилина). После охлаждения реакционную массу подвергают отгонке с паром. (Вместо отгонки с паром анилин можно удалить обработкой реакционной массы соляной кислотой с последующей промывкой водой от солянокислого анилина.) Полученную суспензию отфильтровывают, при необходимости предварительно разбавляя водой, тщательно промывают водой и сушат при 110—120 °С. Перед кристаллизацией продукт дважды экстрагируют от окрашивающих примесей небольшими количествами метанола при комнатной температуре (продукт в стакане заливают метанолом, тщательно перемешивают, отфильтровывают и промывают). Можно рекомендовать также экстракцию уксусной кислотой как при комнатной температуре, так и при кипении с последующей фильтрацией после охлаждения. Проэкстрагированный анилид фенолфталеина перекристаллизовывают из водного эталона, для чего растворяют в кипящем спирте (100 г/1 л), кипятят с углем и затем прибавляют горячую воду до помутнения раствора (на 1 л спирта необходимо ~ 1 л воды), сушат при 110—120°С, выход * 175 г (72 % теоретического), т. пл. 289—290 °С.

Б. Бисфенолы с флуореновой или антроновой группой

1. 9,9-*БИС*-(4'-ОКСИФЕНИЛ)ФЛУОРЕН (ФЕНОЛФЛУОРЕН)

Описано получение фенолфлуорена из 9,9-дихлорфлуорена и фенола [296], а также взаимодействием флуоренона с фенолом в присутствии $SnCl_4$ [297, 298], хлористого водорода [299] или хлористого водорода и β-меркаптопропионовой кислоты [300].

Синтез фенолфлуорена из флуоренона в присутствии хлористого водорода [299]

В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой и барботером, загружают 90 г (0,5 моля) флуоренона и 282 г (3 моля) фенола. Через реакционную массу непрерывно пропускают ток сухого хлористого водорода. Реакцию проводят при следующем температурном режиме: при 20 °С 2 ч, при 40 °С 3 ч, при 50 °С 2 ч, при 60 °С 9 ч, при 70 °С 24 ч. По окончании реакции реакционную смесь промывают сначала холодной, затем горячей водой и отгоняют с паром не вступивший в реакцию фенол. Полученный продукт кристалли-

* Из метанольного экстракта можно выделить дополнительное количество бисфенола (после очистки — 12 г).

зуют из бензола. Выход дважды кристаллизованного 9,9-*бис*-(4'-оксифенил)-флуорена 149 г (85% теоретического), т. пл. 225—225,5 °С. Фенолфлуорен при попадании на кожу и особенно лицо может вызывать сильное раздражение и даже воспаление кожи.

При синтезе, приводящем к получению сильно загрязненного фенолфлуорена, рекомендуется следующая очистка [287]. Предварительно проводят обесцвечивание метанольного раствора (на 200 г 500—600 мл метанола) при перемешивании с угольной пылью и окисью алюминия при комнатной температуре и кристаллизацию из водного метанола, при этом обесцвеченный метанольный раствор нагревают до кипения и добавляют к нему воду до помутнения раствора (на 500 мл раствора ~300 мл воды). Затем продукт последовательно перекристаллизуют из уксусной кислоты (1 г на 3 мл, с угольной пылью) и из толуола (на 1 г 20 мл, с окисью алюминия).

2. 9,9-*БИС*-(4'-ОКСИФЕНИЛ)АНТРОН-10 (ФЕНОЛАНТРОН)

Фенолантрон получают конденсацией фенола с антрахиноном в присутствии $SnCl_4$ [287, 301—303] (выход зависит от условий конденсации: от 2 до 20% и более) или с 9,9-дихлорантроном [300] (выход 80%, указывают на трудности при очистке бисфенола, полученного этим способом).

Синтез фенолантрона из антрахинона [287]

В четырехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным воздушным холодильником с хлоркальциевой трубкой, термометром и трубкой для подачи инертного газа, загружают 160 г антрахинона, 510 г перегнанного фенола, продувают инертным газом и в слабом токе инертного газа нагревают реакционную массу до 80 °С. После расплавления фенола добавляют 180 мл (400 г) $SnCl_4$ (молярное соотношение антрахинон: фенол: $SnCl_4$ равно 1 : 7 : 2), затем нагревают до 120 °С и выдерживают 5—6 ч.

Полученную массу черного цвета выливают при перемешивании в стакан с водой, отфильтровывают, промывают водой; дважды кипятят с водой, отгоняют фенол с паром, после чего массу вновь кипятят и промывают водой. Продукт обрабатывают 10%-ным водным раствором едкого натра, отфильтровывают и промывают водой, фильтрат подкисляют концентрированной соляной кислотой (не растворившийся в щелочи продукт дважды обрабатывают раствором NaOH). Продукт, выпавший при подкислении, после промывки водой экстрагируют уксусной кислотой (200 мл), вымывая из него смолообразные примеси (кипятят и фильтруют после охлаждения), затем промывают водой и сушат. Выход 99—100 г (34—35%). После двух-трех кристаллизаций из диоксана с углем выход * 57—68 г (20—23% теоретического), т. пл. 324—324,5 °С (с поправкой).

АНАЛИЗ БИСФЕНОЛОВ

Для оценки основности и, следовательно, нуклеофильности фенольных групп в реакциях замещения при карбонильном атоме углерода, лежащих в основе получения простых и сложных ароматических полиэфиров, в первом приближении можно использовать константы ионизации или константы кислотности бисфенолов.

В табл. 8.3 приведена кислотность ряда бисфенолов, определенная потенциометрическим титрованием в диметилсульфоксиде при 25 °С [304].

* С учетом фракций, выделенных из фильтратов и дополнительно кристаллизованных.

Таблица 8.3

КОНСТАНТЫ КИСЛОТНОСТИ [a] БИСФЕНОЛОВ В ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДЕ ПРИ 25 °C [304]

Бисфенол	pK_{a_1}
1. $HO-C_6H_4-C{-}C(B_{10}H_{10})-C_6H_4-OH$	11,4
2. $HO-C_6H_4-C(CF_3)_2-C_6H_4-OH$	12,4
3. HO, OH (фенолфталеин)	12,6
4. $HO-C_6H_4-CH(C_6H_5)-C_6H_4-OH$	13,0
5. $HO-C_6H_4-C(C_6H_{10})-C_6H_4-OH$	13,0
6. HO, OH, N, O	13,0
7. $HO-C_6H_4-C(CH_3)(C_6H_5)-C_6H_4-OH$	13,0
8. $HO-C_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_4-OH$	31,1

Бисфенол	pK_{a_1}
9. HO, OH (структурная формула)	13,1
10. $HO-C_6H_4-C(C_6H_5)_2-C_6H_4-OH$	13,3
11. $HO-C_6H_4-CH_2-C_6H_4-OH$	13,3
12. $HO-C_6H_4-C_6H_4-OH$	13,8
13. $HO-C_6H_4-O-C_6H_4-OH$	13,9
14. $HO-C_6H_3(NO_2)-C(CH_3)_2-C_6H_3(NO_2)-OH$	10,0
15. $HO-C_6H_3(F)-C(CH_3)_2-C_6H_3(F)-OH$	12,3
16. $HO-C_6H_3(Cl)-C(CH_3)_2-C_6H_3(Cl)-OH$	12,5
17. $HO-C_6H_3(CH_2CH{=}CH_2)-C(CH_3)_2-C_6H_3(CH_2CH{=}CH_2)-OH$	12,9
18. $HO-C_6H_3(CH_3)-C(CH_3)_2-C_6H_3(CH_3)-OH$	13,1
19. $HO-C_6H_3(CH(CH_3)_2)-C(CH_3)_2-C_6H_3(CH(CH_3)_2)-OH$	13,6

[a] Константы кислотности найдены с точностью ±0,25. Концентрация растворов бисфенолов в диметилсульфоксиде не превышала 0,04 моль/л. Для бисфенолов 2—11 $\Delta pK_a = pK_{a_2} - pK_{a_1} = 2,3 \pm 0,3$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Морган П. У.*, Поликонденсационные процессы синтеза полимеров, «Химия», Л., 1970.
2. Beilsteins Handbuch, **6**, 1011, I 493, II 978, III 5459.
3. *Beatty W. A.*, пат. США 1225748 (1917).
4. *Greth A.*, Chem.-Z., Chem. Appl., **91**, 357 (1967).
5. *Leibnitz E.*, *Naumann K.*, Chem. Tech. (Berlin), **3**, 5 (1951).
6. *Stoesser W. C.*, *Sommerfield E. H.*, пат. США 2623908 (1952).
7. *Schnell H.*, *Krimm H.*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., **2**, 373 (1963).
8. *de Jong J. I.*, *Dethmers F. H. D.*, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, **84**, 460 (1965).
9. *MacNaughton J. D.*, *Ornstein J.*, пат. США 3418378 (1968).
10. *Prahl W. H.*, *Lederman S. J.*, *Lichtblau E. I.*, пат. США 3290390 (1966).
11. *Perkins R. P.*, *Bryner F.*, пат. США 2359242 (1944).
12. *Jansen J. E.*, пат. США 2468982 (1949).
13. *Ghosh P. K.*, *Guha T.*, *Saha A. N.*, J. Appl. Chem. (London), **17**, 239 (1967).
14. *Luten D. B.*, *Jr.*, пат. США 2791616 (1957).
15. *Bostian L. C.*, *Nilsson K. T.*, *Oser Z.*, пат. США 3169996 (1965).
16. *Farnham A. C.*, *Apel F. N.*, *Bender H. L.*, пат. США 3242219 (1966).
17. *Apel F. N.*, *Conte L. B.*, *Jr.*, *Bender H. L.*, пат. США 3153001 (1964).
18. *Apel F. N.*, *Farevaag P.*, *Bender H. L.*, пат. США 3049569 (1962).
19. *Grover A. R.*, *Richardson R. E.*, пат. США 3221061 (1965).
20. *Bender H. L.*, *Conte L. B.*, *Jr.*, *Apel F. N.*, пат. США 2858342 (1958).
21. *Deming P. H.*, *Dannenberg H.*, пат. США 2669588 (1954).
22. *Билик И. М.*, *Серебряный А. М.*, *Марьяшкина Т. А.*, ЖПХ, **40**, 636 (1967).
23. *Kato T.*, Kôgyô Kagaku Zasshi, **66**, 730 (1963) C. A., **59**, 13 856f (1963).
24. Англ. пат. 766549 (1957).
25. Англ. пат. 963294 (1964).
26. *Webb R. F.*, *Hinton I.*, англ. пат. 912288 (1962).
27. *Farnham A. G.*, пат. США 3288864 (1966).
28. *Luten D. B.*, *Jr.*, *Ballard S. A.*, *Schwarzer C. G.*, пат. США 2602821 (1952).
29. *Hoaglin R. I.*, *Plummer C. W.*, *Schultze H. C.*, пат. США 2858343 (1958).
30. *Holm R. T.*, *Smith C. W.*, пат. США 2779800 (1957).
31. *Schwarzer C. G.*, *Ballard S. A.*, *Luten D. B.*, *Jr.*, пат. США 2602822 (1952).
32. Голланд. заявка 6708809 (1967).
33. *Henry J. P.*, пат. США 2884462 (1959).
34. *Conte L. B.*, *Apel F. N.*, пат. ФРГ 1161284 (1964).
35. *Новохатка Д. А.*, *Матюшевский Б. В.*, *Глушкова А. А.*, *Серая В. И.*, Хим. пром., **42**, 175 (1966).
36. *Новохатка Д. А.*, *Серая В. И.*, *Наливайко А. С.*, *Лобко Т. Г.*, Хим. пром. Украины, № 2, 20 (1960).
37. Oil, Paint, Drug Rep., March 10, 1969.
38. Union Carbide Corporation, Chemicals and Plastics, Bulletin F-40900A, June, 1968.
39. *Серенсон У.*, *Кемпбел Т.*, Препаративные методы химии полимеров, ИЛ, М., 1963.
40. *Griffin L. H.*, Anal. Chem., **34**, 564 (1962).
41. *Duncan G. F.*, *Widiger A. H.*, *Jr.*, пат. США 3326986 (1967).
42. *De Jong J. I.*, англ. пат. 949668 (1964).
43. Beilsteins Handbuch, **6**, I 503, II 996, III 5646.
44. *Mleziva J.*, *Lidarik M.*, *Stary S.*, Plaste Kaut., **8**, 171 (1961).
45. *Колесников Г. С. и др.*, Пласт. массы, № 3, 41 (1966); № 9, 20 (1966).
46. *Meyer K. H.*, *Schnell H.*, пат. ФРГ 1031788 (1958).
47. Beilsteins Handbuch, **6**, 995, I 488, II 964, III 5412.
48. *Peer H. G.*, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, **79**, 825 (1960).
49. *Partansky A. M.*, Am. Chem. Soc., Coatings Plast. Chem., Preprints, **27**(1), 115 (1967).
50. *Farnham A. G.*, *Klosek F. P.*, пат. США 2812364 (1957).
51. *Conix A. J.*, пат. США 3185664 (1965).
52. *Martin R. W.*, J. Org. Chem., **17**, 342 (1952); пат. США 2617832 (1952).
53. *Pochwalski J.*, *Zowall H.*, Rocz. Chem., **33**, 661 (1959).
54. *Ishikawa Y.*, *Ando T.*, *Kataoka S.*, японск. пат. 26844 (1964); C. A., **62**, 9064a (1965).
55. *Zigeuner G.*, *Jellinek K.*, *Normann D.*, *Elbel K.*, Monatsh. Chem., **90**, **473** (1959).
56. *Levine M.*, *Temin S. C.*, J. Org. Chem., **22**, 85 (1957); пат. США 2925444 (1960).
57. *Bender H. L.*, *Farnham A. G.*, *Guyer J. W.*, пат. США 2464207 (1949).
58. *Heller K. H.*, *Bottenbruch L.*, *Schnell H.*, пат. США 3277183 (1966).
59. *Moss W. H.*, англ. пат. 491792 (1938); C. A., **33**, 1412 (1939).
60. *Bryner F.*, *Dietzler A. J.*, пат. США 3143575 (1964).
61. *Bryner F.*, пат. США 3035098 (1962).

62. *Jenkner H.*, пат. ФРГ 1262283 (1968).
63. *Schnell H.*, *Bottenbruch L.*, пат. ФРГ 1073504 (1960).
64. *Hurdis E. C.*, Petras J. F., пат. США 2891092 (1959).
65. *Bralley J. A.*, *Pope F. B.*, англ. пат. 614235 (1948).
66. *Krudenc L.*, чехослов. пат. 106367 (1963); C. A., **60**, 2834d (1964).
67. *Sekine Y.*, *Ikeda K.*, японск. пат. 1011 (1967); C. A., **67**, 32465e (1967).
68. Beilsteins Handbuch, **18**, 143, I 373, II 119.
69. *Molle L.*, Ing. Chim., **10**, 193 (1926); C. A., **21**, 2470 (1927).
70. *Herzog W.*, Chem.-Z., Chem. Appl., **51**, 84 (1927).
71. *Gamrath H. R.*, пат. США 2522939 (1950).
72. *Gamrath H. R.*, пат. США 2522940 (1950).
73. *Ward C.*, J. Chem. Soc., **119**, 850 (1921).
74. *Pasternack R.*, in «Encyclopedia of Chemical Technology», 1st ed., Vol. 10, R. E. Kirk, D. F. Othmer, Eds., Interscience, New York, 1953, pp. 370—374.
75. American Chemical Society, «Reagent Chemicals», 4th ed., 1968.
76. National Formulary, Am. Pharm. Assoc., **12**, 303 (1965).
77. *Wieniawski W.*, Acta Pol. Pharm., **23**, 483 (1966): C. A., **66**, 68876h (1967).
78. Beilsteins Handbuch, **6**, 861, II 853, III 4456.
79. *Stack J. R.*, пат. США 2313371, 2313372 (1943); C. A. **37**, 4974 (1943).
80. *Andrews J. W.*, пат. США 2633450 (1953); C. A., **48**, 62h (1954).
81. Technical Bulletin No. 1N-1, Dihydroxydiphenyl-sulfone, 1957.
82. *Hinkel L. E.*, *Summers G. H. R.*, J. Chem. Soc., **1949**, 2854.
83. *Mausner M. L.*, пат. США 3318956 (1967).
84. Англ. пат. 915768 (1963).
85. *Carr J. I.*, пат. США 2000061 (1935).
86. *Huismann J.*, пат. США 2288282 (1942).
87. *Keogh M. J.*, *Ingberman A. K.*, пат. США 3415887 (1968).
88. *Kurano T.*, *Horiuchi M.*, *Fukuda M.*, японск. пат. 24662 (1968); C. A., **70**, 57419t (1969).
89. *Dunning F.*, *Dunning B.*, *Jr.*, *Drake W. E.*, J. Am. Chem. Soc., **53**, 3466 (1931).
90. *Oae S.*, *Yoshihara M.*, *Tagaki W.*, Bull. Chem. Soc. Jap., **40**, 951 (1967).
91. *Carre P.*, *Liebermann D.*, Compt. Rend., **196**, 275 (1933).
92. *Oae S.*, *Zalut C.*, J. Am. Chem. Soc., **82**, 5359 (1960).
93. *Николенко Л. Н.*, *Крижешковская Н. И.*, ЖОХ, **33**, 3731 (1963).
94. *Clendinning R. A.*, private communication.
95. Beilsteins Handbuch, **6**, 796 I 398, II 802, III 4292.
96. Chem. Week, **100** (25), 75 (1967).
97. Chem. Eng. News, **45** (26), 13 (1967).
98. *Fierz-David H. E.*, *Stamm G.*, Helv. Chim. Acta, **25**, 364 (1942).
99. *Фирц-Давид Г. Э.*, *Бланже Л.*, Основные процессы синтеза красителей, ИЛ, М., 1957.
100. *Cake W. R.*, пат. США 2856437 (1958).
101. *Swisher R. D.*, англ. пат. 679827 (1952).
102. *Webb G. A.*, пат. США 2736754 (1956).
103. Англ. пат. 672511 (1952).
104. Франц. пат. 1319454 (1963).
105. *Hawkins E. G. E.*, *Quin D. C.*, *Salt F. E.*, англ. пат. 641250 (1950).
106. *Graham A. R.*, quoted in Chem. Ind. (London), **1967**, 2119.
107. *Fortuin J. P.*, *Waale M. J.*, *van Oosten R. P.*, Petrol. Refiner, **38** (6), 189 (1959).
108. *Webster W.*, англ. пат. 727498 (1955).
109. *Завгородний С. В.*, *Новиков И. Н.*, Изв. ВУЗов, Химия и химич. технология, **3**, 863 (1960).
110. *Mair R. D.*, *Graupner A. J.*, Anal. Chem., **36**, 194 (1964).
111. *Conner J. C.*, *Jr.*, *Verplanck V.*, пат. США 2856432 (1958).
112. *Webster W.*, *Thompson B.H.M.*, пат. ФРГ 1004611 (1957).
113. *Bewley T.*, англ. пат. 748287 (1956).
114. Франц. пат. 979665 (1951).
115. *Sodomann H.*, *Hauschulz B.*, *Hanke M.*, пат. ФРГ 1136713 (1962).
116. Англ. пат. 982514 (1965).
117. *Müller K. W.*, *Delfs D.*, пат. ФРГ 1040563 (1958).
118. *Widiger A. H.*, *Jr.*, франц. пат. 1487906 (1967).
119. *Dolman G. W.*, *Neumann F. W.*, J. Am. Chem. Soc., **90**, 1601 (1968).
120. Герм. пат. 269544 (1914).
121. *Britton E. C.*, *Bass S. L.*, *Elliott N.*, герм. пат. 1934656 (1933).
122. *Burroughs S. G.*, пат. США 2041592 (1936).
123. *Bursack K. F.*, *Moltzan H. J.*, *Johnston E. L.*, пат. США 3413341 (1968).
124. *Kamlet J.*, пат. США 2835708 (1958).
125. Bulletin CD-2-424, Resorcinol.
126. *Patty F. A.*, Ed., Industrial Hygiene and Toxicology, 2nd ed., Vol. 2, Interscience, New York, 1963.

127. *Raff R., Ettling B. V.*, in «Encyclopedia of Chemical Technology», 2nd ed., Vol. 11, R. E. Kirk, D. F. Othmer, Eds., Interscience, New York, 1966, pp. 472—492.
128. *Sax N. I.*, Ed., Dangerous Properties of Industrial Materials, 3rd ed., Reinhold, New York, 1968.
129. Beilsteins Handbuch, **6**, 836, I 413, II 832, III 4374.
130. *Shearon W. H., Jr., Davy L. G., Bramer H. V.*, Ind. Eng. Chem., **44**, 1730 (1952).
131. *Von Bramer H., Ruggles A. C.*, пат. США 2043912 (1936).
132. *Von Bramer H., Zabriskie J. W.*, пат. США 1998177 (1935).
133. Франц. пат. 1371138 (1964).
134. *Kono Y., Yoshikawa M., Matsumoto S.*, пат. США 3278271 (1966).
135. *Gibbs C. F.*, пат. США 2343768 (1944).
136. *Lohr A. D., Taves M. A.*, пат. США 2799715 (1957).
137. *Zimmer W. F., Jr.*, пат. США 3028410 (1962).
138. *Taves M. A.*, пат. США 2799698 (1957).
139. *London J. D.*, in «Progress in Organic Chemistry», Vol. V, J. W. Cook, W. Carruthers, Eds., Butterworths, Washington, 1961, pp. 46—72.
140. Франц. пат. 1479354 (1967).
141. Англ. пат. 1099334 (1968).
142. *Amedjian G., Crenne N., Morel J.E.G.*, пат. США 3376351 (1968).
143. *Ross S. D., Finkelstein M., Peterson R. C.*, J. Am. Chem. Soc., **86**, 4139 (1964).
144. *Palfreeman H., Knibbs N. V. S.*, пат. США 2130151 (1938).
145. *Horrobin S., New R. G. A.*, пат. США 2285858 (1942).
146. *Dürkes K.*, пат. ФРГ 1101436, 1102171 (1961).
147. *Никифоров Г. А., Ершов В. В.*, Изв. АН СССР, сер. хим., **1964**, 176.
148. *Козлов В. В., Суворова С. Е.*, ЖОХ, **32**, 1882 (1962).
149. *Reppe W., Vetter H.*, Ann., **582**, 133 (1953).
150. *Reppe W., Magin A.*, пат. ФРГ 870698 (1953); C. A., **52**, 17185f (1958).
151. *Reppe W.*, пат. США 2702304 (1955).
152. *Reppe W., Magin A.*, пат. США 3394193 (1968).
153. *Howk B. W., Sauer J. C.*, пат. США 3055949 (1962).
154. Англ. пат. 1031877 (1966), 1119520 (1968).
155. *Pino P., Braca G., Sbrana G., Guccuru A.*, Chem. Ind. (London), **1968**, 1732.
156. Франц. пат. 1486666 (1967).
157. *Goethals E. J.*, Meded. Vlaam. Chem. Ver., **29**, 186 (1967).
158. Oil, Paint, Drug Rep., May 3, 1965.
159. *Сёренсон У., Кемпбел Т.*, Препаративные методы химии полимеров, ИЛ, М., 1963.
160. *Kamlet J.*, пат. США 2614127 (1952).
161. *Кружалов Б. Д., Федорова В. В.*, Труды научно-исслед. института синтетических спиртов и органич. продуктов, **1960**, 267.
162. *Lorand E. J., Reese J. E.*, пат. США 2548435 (1951).
163. *Domencali B., Canti G.*, франц. пат. 1382544 (1964).
164. Beilsteins Handbuch, **8**, 316, I 641, II 355.
165. *Baeyer A., Burkhardt J. B.*, Ber., **11**, 1299 (1878); Ann., **202**, 126 (1880).
166. *Johnson R. N., Farnham A. G., Clendinning R. A., Hale W. F., Merriam C. N.*, J. Polymer Sci., Part A1, **5**, 2375 (1967).
167. *Goodman I., McIntyre J. E., Russell W.*, англ. пат. 971227 (1964).
168. *McCarthy N. J.*, personal communication.
169. *Britton E. C.*, пат. США 1961630 (1934).
170. *Barclay R., Jr.*, unpublished data.
171. *Stanley L. N.*, пат. США 3073866 (1963).
172. *Kaye I. A., Klein H. C., Burlant W. J.*, J. Am. Chem. Soc., **75**, 745 (1953).
173. *Prey V.*, Ber., **74B**, 1219 (1941); ibid., **75B**, 350 (1942).
174. Beilsteins Handbuch, **6**, 991, I 485, II 962, III 5389.
175. *Herbst G. H.*, англ. пат. 936278 (1963).
176. *Jenkins R. L.*, пат. США 2368361 (1945).
177. *Carrick W. L., Karapinka G. L.*, пат. США 3322838 (1967).
178. *Hay A. S.*, голланд. заявка 6410238 (1965); C. A., **63**, 5561b (1965).
179. *Hay A. S.*, японск. пат. 102 (1967).
180. *Hay A. S.*, private communication.
181. *Malowan J. E.*, пат. США 1951577 (1934).
182. *Booth C. F.*, пат. США 1925367 (1933).
183. *Севастьянов В. И.*, ЖПХ, **30**, 1858 (1957).
184. *Wilds A. L., Shunk C. H., Hoffman C. H.*, J. Am. Chem. Soc., **76**, 1733 (1954).
185. *Hay A. S.*, J. Org. Chem., **34**, 1160 (1969).
186. *Sulzberg T., Cotter R. J.*, Macromolecules, **2**, 146 (1969).
187. United States Pipe and Foundry Company, Chemical Division, Evaluation of Technical Resorcinol, July 24, 1967.
188. *Anderson W. M., Carter G. B., Landua A. J.*, Anal. Chem., **31**, 1214 (1959).
189. *Challa G., Hermans P. H.*, Anal. Chem., **32**, 778 (1960).
190. *Reinking N. H., Barnabeo A. E.*, Anal. Chem., **37**, 395 (1965).

191. *Aurenge J., Degeorges M., Normand J.*, Bull. Soc. Chim. Fr., **1963**, 1732.
192. *Tominaga S.*, Bunseki Kagaku, **12**, 137 (1963); C. A., **58**, 11936f (1963).
193. *Gill H. H.*, Anal. Chem., **36**, 1201 (1964).
194. *Davis A., Golden J. H.*, J. Chromatogr., **26**, 254 (1967).
195. *Brydia L. E.*, Anal. Chem., **40**, 2212 (1968).
196. *Kanne F., Stange K.*, Z. Anal. Chem., **189**, 261 (1962).
197. *Ma T. S. Spiegel D.*, Microchem. J., **10**, 61 (1966).
198. *Pillion E.*, J. Gas Chromatogr., **3**, 238 (1965).
199. *Lindsay Smith J. R., Norman R.O.C., Radda G. K.*, J. Gas Chromatogr., **2**, 146 (1964).
200. *Ratusky J., Bastar L.*, Chem. Ind. (London), **1964**, 579; Collect. Czech. Chem. Commun, **29**, 3066 (1964).
201. *Henkel H. G.*, J. Chromatogr., **20**, 596 (1965).
202. *Blakley E. A.*, Anal. Biochem., **15**, 350 (1966).
203. *Адорова И. В., Ковнер В. Я., Силинг М. И.*, Пласт. массы, № 1, 60 (1968).
204. *Sulzberg T.*, accepted for publication in Macromol. Syn., vol. 4.
205. *Oesper R. E., Broker W., Cook W. A.*, J. Am. Chem. Soc., **47**, 2609 (1925).
206. *Cotter R. J., Matzner M., Kurkjy R. P.*, Chem. Ind. (London), **1965**, 791.
207. *Kurkjy R. P., Matzner M., Cotter R. J.*, пат. США 3255230 (1966).
208. *Stephens C. W.*, пат. США 3211774 (1965).
209. *Stephens C. W., Sweeny W.*, пат. США 3211775 (1965).
210. *Stephens C. W.*, пат. США 3211776 (1965).
211. *Matzner M., Barclay R., Jr., Merriam C. N.*, J. Appl. Polym. Sci., **9**, 3337 (1965).
212. *Беллами Л.*, Инфракрасные спектры сложных молекул, ИЛ, М., 1963.
213. *Schnell H., Bottenbruch L.*, Makromol. Chem., **57**, 1 (1962).
214. *Сёренсон У., Кемпбел Т.*, Препаративные методы химии полимеров, ИЛ, М., 1963.
215. *Frados J.*, Ed., Modern Plastics Encyclopedia, Vol. 45, No. 14A, McGraw-Hill, New York, 1968.
216. *Stewart A. C.*, in Frados J., Ed., «Modern Plastics Encyclopedia», Vol. **45**, No. 1A, McGraw-Hill, New York, 1967, pp. 214—216.
217. *Reinking N. H., Barnabeo A. E., Hale W. F.*, J. Appl. Polym. Sci., 7, 2135 (1963).
218. *Шнелл Г.*, Химия и физика поликарбонатов, «Химия», М.,1967.
219. *Grabowski T. S.*, пат. ФРГ 1170141 (1964); C. A., **61**, 4556h (1964).
220. *Vaughn H. A., Jr.*, пат. США 3189662 (1965).
221. *Farnham A. G., Johnson R. N.*, пат. США 3332909 (1967).
222. Atlas Chemical Industries, Inc., Bulletin LP-29, 1965; cf. *Kass P.*, пат. США 2634251 (1953); C. A., **47**, 8414i (1953).
223. *Toy A. D. F.*, пат. США 2435252 (1948).
224. *Coover H. W.*, Jr., *McConnell R. L., McCall M. A.*, Ind. Eng. Chem., **52**, 409 (1960).
225. *Korshak V. V.*, J. Polymer Sci., **31**, 319 (1958).
226. *Baranauckas C. F., Gordon I.*, бельг. пат. 623965 (1963); C. A.; **69**, 9894c (1963).
227. *Friedman L., Gould H.*, пат. США 3053878 (1962); C. A., **58**, 3354a (1963).
228. *Kauder O. S., Leistner W. E.*, бельг. пат. 626102 (1963); C. A., **59**, 5325a (1963).
229. Англ. пат. 585775 (1947); C. A., **42**, 2138d (1948).
230. *Bralley J. A., Pope F. B.*, англ. пат. 611529 (1948); C. A., **43**, 4298a (1949).
231. *Keck M. H.*, пат. США 3133898 (1964).
232. *Conix A. J.*, пат. США 3216970 (1965); 3351624 (1967).
233. *Goodman I., Rhys. J. A.*, Polyesters, Iliffe Books, London, 1965.
234. *Korshak V. V., Vinogradova S. V.*, Polyesters, Pergamon Press, New York, 1965.
235. *Carpenter A. S., Wallsgrove E. R.*, англ. пат. 675665 (1952).
236. *Carpenter A. S., Wallsgrove E. R.*, англ. пат. 664271 (1952).
237. *Martin R. W.*, пат. США 3378522 (1968).
238. *Goldberg E. P., Scardiglia F.*, пат. США 3236808, 3236809 (1966).
239. Chem. Week, **98**, (26), **84** (1966).
240. *Conix A. J., Laridon U. L.*, пат. США 3227684 (1966).
241. *Takekoshi* 6., Am. Chem. Soc., Polym. Chem., Preprints, **10**, 103 (1969).
242. *Barclay R., Jr.*, пат. США 3069386 (1962).
243. *Farnham A. G., Johnson R. N., Sonnet P. E.*, personal communications.
244. *Goldberg E. P.*, пат. США 3169121 (1965).
245. *Moyer W. W., Jr.*, пат. США 3272774 (1966).
246. *Bissinger W. E., Strain F., Stevens H. C., Dial W. R.*, пат. США 3215668 (1965).
247. *Fontan J., Laguna O.*, Chim. Ind., Genie Chim., **97**, 321 (1967).
248. *Sawada H.*, Kôgyô Kagaku Zasshi, **68**, 1279 (1965); C. A., **63**, 16 479h (1965).
249. *Goldberg E. P., Scardiglia F.*, пат. США 3262914 (1966).
250. *Jackson W. T., Jr., Caldwell J. R., Perry K. P.*, J. Appl. Polym. Sci., **12**, 1713 (1968).
251. Голланд. заявка 6716729 (1968).
252. *Cantrill J. E.*, франц. пат. 1502424 (1967); C. A., **69**, 87635g (1968).
253. *Loncrini D. F.*, J. Polymer Sci., Part **A1**, **4**, 1531 (1966).

254. *Audebert R., Neal J.*, Compt. Rend., **258**, 4749 (1964); C. A., **61**, 4500b (1964).
255. *Bilbo A. J. et al.*, J. Polymer Sci., Part **A1**, **6**, 1671 (1968).
256. *Butler J. M., Miller L. A., Wesp G. L.*, пат. США 3201370 (1965).
257. *Dunnavant W. R., Markle R. A., Stickney P. B., Curry J. E., Byrd J. D.*, J. Polymer Sci., Part **A1**, **5**, 707 (1967).
258. *Elliott R. L., Breed L. W.*, Am. Chem. Soc., Polym. Chem., Preprints, **5**, 587 (1964).
259. *Nishizaki S., Fukami A.*, Kôgyô Kagaku Zasshi, **70**, 1835 (1967); C. A., **68**, 115059x (1968).
260. *Lee H., Neville K.*, in «Encyclopedia of Polymer Science and Technology», Vol. VI, Interscience, New York, 1967, pp. 209—271.
261. *Nametz R. C.*, пат. США 3058946 (1962); C. A., **58**, 3572e (1963).
262. *Nametz R. C.*, пат. США 3268619 (1966); C. A., **65**, 20291h (1966).
263. *Bremmer B. J.*, бельг. пат. 617496 (1962); C. A., **58**, 10357b (1963).
264. *Bremmer B. J.*, пат. США 3294742 (1966); C. A., **66**, 38487a (1967).
265. *Wismer M.*, пат. США 3016362 (1962); C. A., **56**, 11797g (1962).
266. *Sonnabend L. F.*, пат. США 3277048 (1966); C. A., **66**, 19139m (1967).
267. Англ. пат. 857430 (1960); C. A., **55**, 21661c (1961).
268. *Jackson W. J., Jr., Caldwell J. R.*, J. Appl. Polym. Sci., **11**, 227 (1967).
269. *Kim J. K. S.*, франц. пат. 1386646 (1965); C. A., **63**, 13524b (1965).
270. *Kim J. K. S.*, пат. США 3334154 (1967); C. A., **67**, 74111s (1967).
271. *Morgan P. W.*, пат. США 3391111 (1968); C. A., **69**, 44528g (1968).
272. *Marsh P. B., Butler M. L., Clark B. S.*, Ind. Eng. Chem., **41**, 2176 (1949).
273. *Hennis H. E.*, Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop., **2**, 140 (1963).
274. *Hahn H.*, пат. ФРГ 1129957 (1962); C. A., **58**, 16490e (1962).
275. Бельг. пат. 611069 (1962); C. A., **57**, 15002g (1962).
276. *Nentwig J.*, пат. ФРГ 1151811 (1963); C. A., **60**, 456a (1964).
277. *Dietzler A. J.*, пат. США 3029291 (1962).
278. *Holahan F. S., Erich W. J., Valles R. J.*, Makromol. Chem., **103**, 36 (1967).
279. *Gupta S. K., Sharma Y. N., Thampy R. T.*, Makromol. Chem., **120**, 137 (1968).
280. *Лосев И. П., Смирнова О. В., Коровина Е. В.*, Высокомолек. соед., **5**, 1603 (1963).
281. *Schnell H.*, Ing. Eng., Chem., **51**, 157 (1959).

Список литературы к русскому изданию

282. *Korshak V. V., Vinogradova S. V.*, Polyesters, ch. IX, Pergamon Press, 1965.
283. *Пакен А. М.*, Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы, Госхимиздат, Л., 1962.
284. *Харлампович Г. Д., Чуркин Ю. В.*, Фенолы, «Химия», М., 1974.
285. *Верховская З. Н.*, Дифенилолпропан, «Химия», М., 1971.
286. *Салазкин С. Н., Калачев А. И., Коршак В. В., Виноградова С. В.*, рукопись депонирована в ВИНИТИ, № 1064—75, Деп. от 14 апреля 1975 г., РЖХим, **1975**, 15Ж, 198.
287. *Коршак В. В., Виноградова С. В., Салазкин С. Н., Беридзе Л. А., Панкратов В. А.* рукопись депонирована в ВИНИТИ.
288. *Салазкин С. Н.*, диссертация, МХТИ им. Д. И. Менделеева, М., 1965.
289. *Errera G., Gasparini G.*, Gazz. Chim. Ital., **241**, 70 (1894).
290. *Meyer H.*, Monatsh., **20**, 358 (1899).
291. *Morgan P. M.*, J. Polymer Sci., **A2**, 437 (1964).
292. *Коршак В. В., Виноградова С. В., Салазкин С. Н.*, авт. свид. СССР 198338 (1967); Бюлл. изобр., № 14, 19 (1967).
293. *Коршак В. В., Виноградова С. В., Салазкин С. Н.*, авт. свид. СССР, 367084 (1973); Бюлл. изобр., № 8, 60 (1973).
294. *Коршак В. В., Виноградова С. В., Салазкин С. Н.*, авт. свид. СССР 185869 (1966); Бюлл. изобр., № 18, 83 (1966).
295. *Albert R.*, Ber., **26**, 3077 (1893).
296. *Smedey J.*, J. Chem. Soc., **87**, 1252 (1905).
297. *Grabe C., Aubin Ch.*, Ann., **247**, 285 (1888).
298. *Underwood H. W., Jr., Kochmann E. L.*, J. Am. Chem. Soc., **45**, 3071 (1923).
299. *Коршак В. В., Виноградова С. В., Панкратов В. А., Супрун А. П., Голубев В. А.*, авт. свид. СССР 172775 (1965); Бюлл. изобр., № 14, 22 (1965).
300. *Morgan P. W.*, Macromolecules, **3**, 536 (1970).
301. *Scharwin W., Kusnezof*, Ber. **36**, 2020 (1903).
302. *Scharwin W., Naumof, Sandurin*, Ber., **37**, 3616 (1904).
303. *Виноградова С. В., Салазкин С. Н., Беридзе Л. А., Мжельский А. И., Аскадский А. А., Слонимский Г. Л., Коршак В. В.*, Высокомолек. соед., **А 11**, 27 (1969).
304. *Коршак В. В., Крешкова А. П., Виноградова С. В., Алдарова Н. Ш., Васнев В. А., Баранов Е. Л., Славгородская М. В., Тарасов А. И., Митайшвили Т. И.*, Реакционная способность органических соединений, **7**, 285 (1970).

КАРБОНИЛЬНЫЕ И ТИОКАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

У. Шарки

W. H. Sharkey, Central Research Department, E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, Delaware

I. ВВЕДЕНИЕ

Карбонильные соединения занимают видное место в ряду мономеров, что объясняется грандиозным коммерческим успехом полиформальдегида. Полимеры типа полиформальдегида, называемые полиоксиметиленами или полиацеталями, являются наиболее важными представителями большого класса ацетальных полимеров, производство которых в 1967 г. составило 27 600 т [1]. Наиболее популярны два основных представителя таких полимеров [2]: дельрин — полиацеталь, являющийся гомополимером формальдегида, который выпускает фирма Du Pont, и селькон — сополимер, который производится фирмой Celanese Corporation of America.

Для синтеза ацетальных полимеров применяются также другие альдегиды, например ацетальдегид, пропионовый альдегид и *н*- и изомасляный альдегиды. Обзор по полимеризации формальдегида и других альдегидов опубликован в книге [3]. Из высших альдегидов, полимеры которых привлекают повышенный интерес, следует выделить акролеин. Как и следовало ожидать, акролеин полимеризуется по винильной группе или с образованием полиацеталя по альдегидной группе. Линейные полиацетали на основе только что упомянутых высших альдегидов в промышленном масштабе не производятся.

Все указанные альдегиды — коммерческие продукты и производятся в огромных количествах с помощью хорошо разработанных технологических процессов. При этом применение их в синтезе линейных полиацеталей не является основной статьей потребления карбонильных соединений и формальдегида в том числе. Большие объемы производства альдегидов и низкая цена их избавляют от необходимости синтеза этих продуктов в лаборатории. При применении альдегидов в синтезе полимеров проблема сводится к очистке технических продуктов до степени чистоты, позволяющей использовать их в качестве мономеров.

Другой класс полимеризующихся карбонильных соединений представляют галогенальдегиды: хлорацетальдегид, дихлорацетальдегид, хлораль и фтораль. Для полимеризации они, однако, используются меньше, чем другие альдегиды.

Важность карбонильных полимеров обусловила внимание и к тиокарбонильным аналогам. В мономерной форме тиоформальдегид не существует, полимеры его получают полимеризацией тритиана с раскрытием цикла. Такие полимеры не особенно интересны, так как они разлагаются при нагревании выше температуры плавления, без чего немыслима переработка из расплава. В отличие от ацетона тиоацетон полимеризуется очень легко, но полимеры на основе последнего представляют интерес только с точки зрения теории. Они легко разлагаются с выделением продуктов с отвратительным запахом.

Наиболее перспективные полимеры на основе тиокарбонильных соединений получены при использовании фторсодержащих мономеров этого ряда. При полимеризации тиокарбонилфторида $CF_2{=}S$ образуется прочный, очень

упругий эластомер. Перфтортиоацетилфторид и фторангидриды других фтортиокарбоновых кислот дают довольно жесткие эластомеры. Перфтортиокетоны полимеризуются с трудом, причем образующиеся полимеры медленно деполимеризуются. Ни один из этих полимеров не производится в промышленности.

Для того чтобы более последовательно рассмотреть получение, очистку и полимеризацию этих мономеров, каждый из них обсуждается в отдельности, начиная, естественно, с формальдегида.

II. ФОРМАЛЬДЕГИД

Формальдегид был открыт Бутлеровым [4] в 1859 г., в настоящее же время производство его одно из наиболее многотоннажных в химической промышленности. Производственные мощности по CH_2O в США достигают 3,4 млн. т [5]. В 1965 г. мировое производство (за исключением социалистических стран) формальдегида достигло 1,376 млн. т [6], в 1967 г. объем его производства, по-видимому, превысил 3 млн. т. Формальдегид относится к числу важнейших химических веществ и находит применение в самых различных областях, важнейшими из которых являются [7]: производство мочевино- и меламиноформальдегидных полимеров, пентаэритрита, гексаметилентетрамина и удобрений. И лишь около 2% формальдегида используется в синтезе полиацеталей. Уолкером [8] опубликован превосходный обзор, включающий все аспекты получения и химии формальдегида. Подробный обзор по полимеризации формальдегида составлен Брауном [9].

А. Синтез

В промышленности формальдегид получают окислением углеводородов или метанола. Основное количество его производится окислением метанола, которое впервые осуществил Гофман [10], пропуская смесь метанола и воздуха над нагретой платиной:

$$2CH_3OH + O_2 \xrightarrow{Pt} 2CH_2O + H_2O + 76 \text{ ккал.}$$

Теплота, выделяющаяся при окислении, достаточна для поддержания реакции без дальнейшего подвода тепла извне. Эта реакция в настоящее время положена в основу различных промышленных процессов. Разработан ряд катализаторов на основе меди и серебра [8], позволивших достигнуть 90,5%-ной конверсии в процессе дегидрирования метанола с выходом формальдегида 87% [6].

Процесс заключается в том, что метанол, воду и воздух подают в испарительную колонку, выходящий из нее поток проходит через слой катализатора, представляющего собой серебро высокой степени чистоты в виде частиц определенного размера. Технологические параметры такого процесса не опубликованы. Необходимым компонентом реакционной смеси является вода [6]. При оптимально выбранных температуре процесса, содержании воды и производительности установки реакция идет в адиабатическом режиме и может быть схематически представлена следующими тремя уравнениями:

$$CH_3OH \rightleftarrows CH_2O + H_2 - 20 \text{ ккал,}$$

$$H_2 + \frac{1}{2} O_2 \longrightarrow H_2O + 58 \text{ ккал,}$$

$$CH_3OH + \frac{1}{2} O_2 \longrightarrow CH_2O + H_2O + 38 \text{ ккал.}$$

Основная реакция выражается первым уравнением, причем теплота, необходимая для ее поддержания, обеспечивается за счет протекания второй и третьей реакций. В результате удаления части водорода равновесие первой реакции сдвигается вправо, приводя к увеличению степени превращения метанола в формальдегид. Необходимо также учитывать возможность протекания следующих двух реакций:

$$CH_3OH + \frac{3}{2} O_2 \longrightarrow CO_2 + 2H_2O + 72 \text{ ккал},$$

$$CH_2O + O_2 \longrightarrow CO_2 + H_2O + 123 \text{ ккал},$$

а также разложения формальдегида на окись углерода и водород

$$CH_2O \rightleftarrows CO + H_2.$$

Последняя реакция поддается контролю, так как равновесие устанавливается медленно и зависит от температуры.

Формальдегид получают также окислением метанола на таком катализаторе, как смесь окислов молибдена и железа. Процесс ведут с большим избытком воздуха, и выход формальдегида во времени и объеме в этом случае ниже, чем при получении его дегидрированием над серебряным катализатором. В литературе имеются сведения общего характера и о ряде других процессов окисления метанола [6, 11].

Производство формальдегида окислением углеводородов основано на контролируемой реакции газообразного углеводорода с воздухом или кислородом. В результате получают смесь продуктов, из которых выделяют формальдегид [8]. Этот способ является рентабельным в том случае, когда находят сбыт и другие продукты окисления углеводородов.

Описан также процесс получения формальдегида окислением диметилового эфира [12]. Найдено, что диметиловый эфир получается в количестве 2 вес.% как побочный продукт производства метанола.

Окисление эфира до формальдегида

$$(CH_3)_2O + O_2 \longrightarrow 2CH_2O + H_2O + 68 \text{ ккал}$$

проводят при 450—530 °С на окиси вольфрама, содержащей 10% ортофосфорной кислоты и нанесенной на карбид кремния или окись алюминия (α-форму). Реакция экзотермическая, контроль за ее протеканием осуществляют регулированием отвода тепла.

Формальдегид обладает очень высокой реакционной способностью, поэтому в обычных условиях его трудно хранить в мономерной форме; его продают в виде водного раствора, содержащего 44—52 вес.% формальдегида и менее 1% метанола. Раствор следует транспортировать в горячем виде во избежание образования твердого параформальдегида. Формальдегид выпускают также в виде параформальдегида, представляющего собой низкомолекулярный полимер с концевыми гидроксильными группами, содержащий значительные количества связанной воды:

$$nCH_2O + H_2O \rightleftarrows HO{-}(CH_2O{-})_n{-}H.$$

Водный раствор, в котором содержится 37 вес.% формальдегида и метанол в количестве, достаточном для ингибирования образования твердого формальдегида, известен под названием «формальдегид USP». Метанол, выполняющий функцию растворителя, очевидно, дает с формальдегидом полуацеталь, который также является растворителем:

$$CH_2O + CH_3OH \longrightarrow CH_3OCH_2OH.$$

Б. Очистка

Для получения из формальдегида высокомолекулярного полиацеталя прежде всего необходимо синтезировать мономер в чистом безводном виде. Мономерный формальдегид представляет собой бесцветное газообразное вещество, конденсирующееся в жидкость при —19 °С и замерзающее в твердое кристаллическое вещество при —118 °С [8]. Поскольку в жидком и газообразном виде формальдегид легко полимеризуется, то хранить чистый мономер сколько-нибудь продолжительное время не представляется возможным, поэтому его надо выделять из твердого продукта в чистом виде непосредственно перед началом полимеризации. Хотя достаточно безводный формальдегид можно получить фракционным сжижением его паров, последние следы воды удалить таким способом не удается.

Менее трудоемким способом получения практически чистого мономерного формальдегида является пиролиз полуформаля формальдегида и спирта, температура кипения которого при атмосферном давлении ~ 95 °С [13].

В качестве примера приведем пиролиз полуформаля, полученного добавлением циклогексанола к водному раствору формальдегида с последующей фракционной отгонкой воды. Газообразный формальдегид очищают пропусканием его над жидкой пленкой полуформаля при температуре от —15 до —20 °С.

Вероятно, наиболее простым способом получения мономерного формальдегида соответствующей степени чистоты является разложение полиформальдегида определенного молекулярного веса. Такой способ описан Макдональдом [14] и Джаксом с сотр. [15]. Сначала по методу Штаудингера [16] параформальдегид превращают в α-полиоксиметилен. Цель этой операции состоит в удалении большей части воды, связанной параформальдегидом. Затем при 190 °С проводят термическое разложение α-полиоксиметилена, а выделяющийся формальдегид пропускают через ряд ловушек, охлаждаемых до —15 °С.

Сухой газообразный формальдегид не полимеризуется при выдерживании при 80—100 °С. Степень его чистоты имеет первостепенное значение, так как даже следы воды инициируют полимеризацию. Некоторые свойства газообразного формальдегида приведены в табл. 9.1 [8].

Таблица 9.1

СВОЙСТВА ГАЗООБРАЗНОГО ФОРМАЛЬДЕГИДА

Свойство	Показатели свойств
Т. кип., °С	—19
Теплоемкость C_p° при 25 °С, кал/моль	8,461
Энтропия S° при 25 °С, кал/моль·град	52,261
$\Delta H^\circ_{обр}$ при 25 °С, ккал/моль	—27,700
$\Delta F^\circ_{обр}$ при 25° С, ккал/моль	—26,266
Основные частоты в ИК-спектре, см$^{-1}$	3003,3; 2843; 2766,4; 1746,1; 1500,6; 1247,4; 1163,5
Потенциал ионизации, В	10,8±0,1 11,8±0,2 13,1±0,2

Очень чистый жидкий формальдегид можно охарактеризовать, если выдерживать его при пониженных температурах. Однако уже после несколь-

ких часов наблюдаются признаки полимеризации. Ряд свойств жидкого формальдегида представлен в табл. 9.2 [8].

Жидкий формальдегид смешивается со многими органическими растворителями, в том числе с толуолом, хлороформом, сложными эфирами и диэтиловым эфиром. Он не очень хорошо растворим в алифатических углеводородах. Ниже температуры кипения не реагирует с натрием, гидроокисью натрия или фосфорным ангидридом. Многие вещества инициируют полимеризацию жидкого формальдегида, с соединениями же, имеющими активный атом водорода (спирты, амины, карбоновые кислоты), он образует метилольные или метиленовые производные.

Таблица 9.2

СВОЙСТВА ЖИДКОГО ФОРМАЛЬДЕГИДА

Свойства	Показатели свойства
Т. пл., °С	—118
Плотность, см³/г	
при —80 °С	0,9151
при —20 °С	0,8153
Средний коэффициент расширения	0,00283
Теплота испарения при 19,2 °С, ккал/г	5,57
Константа Трутона, энтр. ед.	21,9

Формальдегид относится к легко воспламеняющимся соединениям, в газообразном состоянии он образует взрывчатые смеси с воздухом (при содержании формальдегида в смеси 7—72 об.%). Он оказывает раздражающее действие на слизистые глаз и носа, а также на кожу. Это позволяет обнаружить его даже в минимальных количествах; запах его чувствуется при концентрации 0,8 млн$^{-1}$, раздражение горла наблюдается при концентрации 5 млн$^{-1}$. Допустимая же концентрация формальдегида достигает, по-видимому, 20 млн$^{-1}$. При аккуратной работе с ним никакой серьезной угрозы здоровью не возникает. Работа с формальдегидом должна проводиться в хорошо вентилируемом помещении (в вытяжном шкафу).

В. Полимеризация

1. ПОЛИФОРМАЛЬДЕГИД

Полиформальдегид можно получить анионной или катионной полимеризацией формальдегида высокой степени чистоты или катионной полимеризацией триоксана. Анионная полимеризация легко осуществима и приводит к образованию высокомолекулярного полиацеталя с хорошими свойствами. Для полимеризации необходим очень чистый мономер, который получают по мере необходимости и сразу же используют. В качестве примера ниже приведены методики получения мономера и анионной полимеризации его [14].

Сначала из полиформальдегида получают α-полиоксиметилен. Смесь 453 г параформальдегида и 670 мл воды, нагретую до 90°, нейтрализуют до рН 7 добавлением гидроокиси натрия. Мутный горячий раствор фильтруют в вакууме в сосуд, охлаждаемый баней со льдом. К прозрачному фильтрату при 40 °С по каплям добавляют раствор 6,1 г гидроокиси натрия в 12,5 мл воды. При этом образуется кашица, которую перемешивают 24 ч при 40 °, отфильтровывают и промывают до нейтральной реакции. Продукт промывают ацетоном и высушивают в вакуум-шкафу при 60 °С. Получают 170 г α-полиоксиметилена в виде белого порошка.

Пиролиз полиоксиметилена и полимеризацию образующегося формальдегида проводят в несколько последовательных стадий. В качестве инициатора анионной полимеризации в нижеприведенном примере используется три-*н*-бутиламин

$$CH_2O \xrightarrow{(н\text{-}C_4H_9)_3N} —(—CH_2O—)_x—$$

В двухгорлую круглодонную колбу емкостью 500 мл загружают 50 г α-полиоксиметилена. В боковое отверстие вставляют трубку для подачи азота. Центральное горло соединяют при помощи трубки с широким отверстием с тремя последовательно расположенными U-образными ловушками диаметром 25 мм и высотой 300 мм. Ловушки подсоединяют к полимеризационной трехгорлой колбе емкостью 1 л, снабженной высокоскоростной мешалкой, термометром и отводной трубкой со счетчиком пузырьков на конце ее, заполненном минеральным маслом. Всю систему заполняют азотом, после чего в полимеризационный сосуд вводят 400 мл *н*-гептана высокой степени чистоты, в котором растворены 0,13 мл три-*н*-бутиламина и 0,1 дифениламина. Ловушки охлаждают до —15 °С, а реакционную смесь энергично перемешивают, поддерживая температуру 25°. Затем подачу азота прекращают и нагревают реакционную массу до 190 °С. Формальдегид, образующийся при разложении α-полиоксиметилена, поступает через ловушки в полимеризатор. После того как степень разложения α-полиоксиметилена достигает 80%, что занимает 2—3 ч, пиролиз заканчивают. При поступлении формальдегида в полимеризатор после небольшого индукционного периода начинается полимеризация. Поскольку полимеризация идет с выделением тепла, температура в реакторе повышается на 3—5 °С. Процесс продолжается 3 ч, при этом образуется кашица белого полиформальдегида в гексане. Полимер отделяют на фильтре и промывают гептаном. Затем его несколько раз промывают в смесителе ацетоном, причем каждый раз ацетон сливают и заменяют свежей порцией. Выход полимера после сушки составляет 24—30 г. Он имеет температуру плавления 178 °С и высокий молекулярный вес ($\eta_{лог}$ 0,5%-ного раствора в *п*-хлорфеноле, содержащем 2% α-пинена, находится в интервал е1—3 дл/г).

Из полученного таким способом высокомолекулярного полиформальдегида можно отпрессовать изделия с хорошими механическими свойствами. Термостойкость полимера удается повысить блокированием концевых гидроксильных групп его ацильными или алкильными остатками. Этерификацию [17] можно проводить смешением 25 г полиформальдегида с 300 мл чистого уксусного ангидрида, содержащего 0,12 г ацетата натрия в качестве катализатора. Смесь кипятят при перемешивании 1 ч, а затем охлаждают. Продукт отфильтровывают, промывают ацетоном и водой. Антиоксидант вводят, промывая полимер 200 мл ацетона, содержащего 0,135 г ди-β-нафтил-*п*-фенилендиамина. После сушки в вакуум-шкафу в течение 4 ч при 65 ° полимер пригоден для дальнейшего использования.

По данным Джакса с сотр. [15], ацилирование проводят в горячем диметилформамиде.

Полимеризация триоксана по катионному механизму идет в присутствии, как правило, трехфтористого бора в качестве инициатора. Реакция характеризуется сравнительно большим индукционным периодом. Керн и Джакс [18] предполагают образование вначале промежуточных соединений ионного типа (1 и 2)

$$F_3B + O\begin{matrix} CH_2-O \\ \quad \\ CH_2-O \end{matrix}CH_2 \longrightarrow F_3B^{-}-O^{+}\begin{matrix} CH_2-O \\ \quad \\ CH_2-O \end{matrix}CH_2 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow {}^{-}F_3BOCH_2OCH_2OCH_2^{+} \rightleftarrows {}^{-}F_3BOCH_2OCH_2O^{+}=CH_2$$

$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad \mathbf{2}$$

при распаде которых образуется формальдегид и меньшее количество цвиттер-ионов; такой процесс продолжается до тех пор, пока не достигается рав-

новесная концентрация

$$\text{Триоксан} \xrightarrow{BF_3} \text{Полиоксиметилен} \rightleftarrows \text{Формальдегид.}$$

Это предположение подтверждает то, что добавление формальдегида до начала полимеризации уменьшает индукционный период.

2. ТРИОКСАН

Технический триоксан получают нагреванием параформальдегида или 60—65%-ного раствора формальдегида в присутствии 2 % серной кислоты. Он представляет собой бесцветное кристаллическое твердое вещество, т. пл. 62—64°, т. кип. 115°. Очищают его разгонкой на эффективной колонке [15]. Джакс с сотр. [15] приводит следующую методику превращения триоксана в полимер.

Колбу емкостью 500 мл прокаливают, после чего вводят в нее 90 г чистого триоксана и 210 г чистого дихлорэтилена. Вся система поддерживается безводной, отверстие колбы закрыто специальной пробкой (serum stopper). Раствор 70 мг трехфтористого бора и 7 мл дихлорэтилена впрыскивают в колбу, которую помещают в термостат, отрегулированный на 45 °С. Через короткий промежуток времени должно начаться выпадение полимера из раствора в осадок, которое продолжается до тех пор, пока вся реакционная смесь не затвердеет. Спустя 1 ч добавляют ацетон, при этом получается кашица, из которой полимер выделяют фильтрацией, промывают его несколько раз ацетоном и высушивают. Непрореагировавший инициатор удаляют нагреванием полимера в серном эфире, содержащем 2% три-*н*-бутиламина. При полимеризации в таких условиях должно получиться 40—50 г полиоксиметилена, т. пл. 176—178°. После стабилизации полимера ацетилированием концевых групп $\eta_{лог}$ 1%-ного раствора полимера в диметилформамиде при 140 °С составляет 0,5 дл/г.

Считают, что полиоксиметилен, полученный катионной полимеризацией триоксана, идентичен полимеру, синтезированному анионной полимеризацией мономерного формальдегида [19]. При использовании в синтезе смеси триоксана и окиси этилена образуются сополимеры. Прайс и Мак-Эндрью [19] показали, что полимеризации предшествует длительный индукционный период, в течение которого формальдегид реагирует с окисью этилена с образованием 1,3-диоксолана, 1,3,5-триоксепана и линейного низкомолекулярного сополимера. Затем эти соединения вступают в сополимеризацию, продолжающуюся до образования сополимера высокого молекулярного веса.

III. АЦЕТАЛЬДЕГИД

Полиацетали типа 3 получены исходя из ряда высших альдегидов [2]. Наиболее перспективным из них является полиацетальдегид, хотя до настоящего времени ни один из этих полимеров не имеет промышленного значения.

$$-\left(-\overset{\displaystyle R}{\underset{\displaystyle H}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-O-\right)_n-$$

3

Полимеры ацетальдегида впервые были синтезированы Летором [20] и Треверсом [21], которые получили аморфный, или атактический, полимер низкотемпературной полимеризацией ацетальдегида. Несколько позднее

независимо в трех различных лабораториях [22—24] удалось получить кристаллический полиацетальдегид. Натта [25] показал, что такой кристаллический полимер является изотактическим.

Производство ацетальдегида, как и формальдегида, достигает очень больших размеров. Мощности по ацетальдегиду в США составляют 725 тыс. т в год [26]. В 1967 г. 43% полученного в США ацетальдегида пошло на синтез уксусной кислоты и уксусного ангидрида, которые относятся к числу основных продуктов органической химии. Из оставшегося количества большая часть ацетальдегида использовалась в синтезе бутанола-1 (21%) и 2-этилгексанола (20%).

А. Химические свойства

При окислении ацетальдегида воздухом или кислородом образуется уксусная кислота [27]. Уксусный ангидрид синтезируют дегидратацией уксусной кислоты или непосредственно из ацетальдегида. Этилацетат, широко применяющийся в качестве растворителя, получается из ацетальдегида по реакции Тищенко при использовании в качестве катализатора этилата алюминия

$$2CH_3CHO \longrightarrow CH_3COOCH_2CH_3.$$

Альдольная реакция ацетальдегида является первой в ряду реакций, приводящих к образованию масляного альдегида, бутанола-1 и 2-этилгексанола

$$2CH_3CHO \longrightarrow CH_3CH(OH)CH_2CHO \longrightarrow CH_3CH{=}CHCHO,$$

$$CH_3CH{=}CHCHO \xrightarrow{H_2} CH_3CH_2CH_2CHO + CH_3CH_2CH_2CH_2OH,$$

$$2CH_3CH_2CH_2CHO \longrightarrow CH_3CH_2CH_2CH(OH)-\underset{|}{\overset{CH_2CH_3}{}}CHCHO \xrightarrow{-H_2O}$$

$$\longrightarrow CH_3CH_2CH_2CH{=}\overset{CH_2CH_3}{\overset{|}{C}}-CHO \xrightarrow{H_2} CH_3CH_2CH_2CH_2\overset{CH_2CH_3}{\overset{|}{C}}HCH_2OH$$

Одно время альдоль находил применение как исходное вещество в синтезе бутадиена, но в настоящее время этот метод вышел из употребления

$$CH_3CH(OH)CH_2CHO \rightarrow CH_3CH(OH)CH_2CH_2OH \rightarrow CH_2=CH-CH=CH_2.$$

Не применяется сейчас и способ получения бутадиена реакцией этанола и ацетальдегида, имевший большое значение во время второй мировой войны.

$$CH_3CH_2OH + CH_3CHO \longrightarrow CH_2{=}CH-CH{=}CH_2 + 2H_2O.$$

Из ацетальдегида получают также такие важные соединения, как винилацетат, триметилолпропан и пентаэритрит. При реакции ацетальдегида и уксусного ангидрида образуется винилацетат

$$CH_3CHO + (CH_3CO)_2O \longrightarrow CH_3CH(OCOCH_3)_2 \xrightarrow{\Delta} CH_2{=}CHOCOCH_3 + CH_3COOH.$$

Этот метод в настоящее время конкурирует с более дешевым способом, основанным на оксиацетоксилировании этилена. Триметилолпропан образуется при реакции масляного альдегида, одного из продуктов альдольной конденсации ацетальдегида, с тремя молекулами формальдегида. Пентаэритрит уже много лет получают взаимодействием ацетальдегида с формальдегидом.

Новым важным продуктом на основе ацетальдегида в последнее время становится надуксусная кислота, которую используют для окисления циклогексанола в капролактон; реакция последнего с аммиаком дает капролактам, являющийся исходным веществом для синтеза найлона-6.

Перспективно также применение ацетальдегида в синтезе хлораля, продукта его хлорирования. Хлораль производится в больших количествах главным образом для получения ДДТ (**4**).

$$CCl_3CHO + 2C_6H_5Cl \longrightarrow \underset{\mathbf{4}}{CCl_3CH(n\text{-}C_6H_4Cl)_2}.$$

Б. Синтез

Наиболее старым способом получения ацетальдегида, широко применяющимся и в настоящее время, является окисление этанола

$$C_2H_5OH + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow CH_3CHO + H_2O + 40{,}55 \text{ ккал}.$$

Реакция катализируется медью и серебром в различных формах. Иногда в реакцию добавляются окислы редкоземельных металлов, ванадия и молибдена, но, как считают, они делают катализатор слишком реакционноспособным [28]. Наиболее часто в качестве катализатора применяют серебряную сетку, сплав меди и серебра (9 : 1) и медные гранулы, покрытые серебром. Наибольший выход достигается, когда воздух берется с 64—77%-ным избытком по отношению к его стехиометрическому количеству [27]. Максимальный выход при высокой степени превращения составляет немногим более 80%. Эта величина была получена при температуре реакции 515 °С, которая в свою очередь зависит от скорости пропускания воздуха.

Контроль за ходом процесса осуществляется путем отвода тепла реакции. На практике это достигается использованием водных растворов, обычно 50%-ного этанола, и ограничением степени превращения за проход 45—50%. В таких условиях выход ацетальдегида 94—96%.

Дегидрирование представляет собой другой способ превращения этанола в ацетальдегид. Впервые он был осуществлен Бертло [29] в 1886 г. пропусканием спирта через стеклянную трубку, нагретую до 500 °С; при этом, кроме ацетальдегида, он получил этилен, метан и окись углерода. Сабатье [30] показал, что дегидрирование до ацетальдегида является единственной реакцией при температурах до 300 °С и использовании меди как катализатора. В промышленности применялись медные катализаторы, активированные хромом [27]. При проведении процесса при 260—290 °С и предельной степени превращения за один проход 30—50% выход составляет 90—92%. Оптимальный тепловой баланс достигается соответствующим комбинированием процессов дегидрирования и окисления. Обычно 50—95% водного этанола испаряют, смешивают с предварительно нагретым воздухом и пропускают смесь над катализатором — серебряной сеткой при 375—550 °С, причем температура зависит от соотношения воздух : этанол : пар и от скорости потока.

В больших объемах ацетальдегид получают гидрированием ацетилена

$$CH \equiv CH + H_2O \xrightarrow[H_2SO_4]{HgSO_4} CH_3CHO + 33 \text{ ккал}.$$

Эта реакция, открытая в 1881 г. Кучеровым, катализируется солями ртути и серной кислотой. Процесс ведут с большим избытком ацетилена для эффективного удаления ацетальдегида по мере его образования. По данным Миллера [27], оптимальными являются следующие условия: 20—25% кислоты, 1—2% ртути, 0,5—1% ионов железа и температура 70—80 °С. При этом удается достигнуть 55%-ной степени превращения ацетилена за один проход с выходом ацетальдегида не менее 93—95%.

Почти 30 лет назад был разработан процесс получения ацетальдегида и ацетона окислением насыщенных углеводородов. Ацетальдегид образуется лучше всего при использовании *н*-бутанола и кислорода [32]. Изобутан дает в качестве основного продукта ацетон.

В ряду последних наиболее важных достижений в области производства ацетальдегида находится прямое окисление этилена

$$CH_2{=}CH_2 + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow CH_3CHO + 58{,}2 \text{ ккал.}$$

Эта реакция была разработана в ФРГ в конце 50-х годов [33]. Главную роль в этом процессе играет реакция этилена и водного хлорида палладия

$$CH_2{=}CH_2 + PdCl_2 + H_2O \longrightarrow CH_3CHO + Pd + 2HCl.$$

По-видимому, процесс является весьма сложным и идет с образованием различных комплексов палладия. Миллер [27] в качестве возможных приводит следующие реакции:

$$CH_2{=}CH_2 + [PdCl_4]^{2-} \longrightarrow [CH_2{=}CH_2{\cdot}PdCl_3]^- \longrightarrow CH_2{=}CH_2{\cdot}PdCl_2(OH)_2 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow [CH_2{=}CH_2{\cdot}PdCl_2(OH)]^- \longrightarrow [HOCH_2CH_2{\cdot}PdCl_2]^- \longrightarrow \begin{matrix} CHOH \\ \| \\ CH_2 \end{matrix} \text{-------} PdHCl_2 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow [CH_3CHOH{\cdot}PdCl_2] \longrightarrow CH_3CHOH{\cdot}O^+H_2 + [PdCl_2]^{2-} \longrightarrow CH_3CHO + H_3O^+ + Pd + 2Cl^-$$

Для окисления палладия снова в двухвалентное состояние добавляется хлорид меди(II). В общем виде процесс можно представить так:

$$CH_2{=}CH_2 + 2CuCl_2 + H_2O \xrightarrow{PdCl_2} CH_3CHO + 2CuCl + 2HCl,$$

$$2CuCl + 2HCl + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow 2CuCl_2 + H_2O.$$

Одним вариантом, принятым в промышленности, является одностадийный процесс, в котором обе реакции проводятся одновременно нагреванием смеси этилена, кислорода, хлорида меди(II), пара и хлорида палладия в каталитическом количестве при 120—130 °С и давлении 3 атм. Находят применение также двухстадийные процессы. На первой стадии при взаимодействии этилена под давлением 10 атм с водным хлоридом палладия и хлоридом меди(II) получают ацетальдегид. Хлорид меди(I), образующийся на первой стадии, затем отдельно повторно окисляется в хлорид меди(II). Для этой операции в двухстадийном процессе можно использовать воздух. В одностадийном процессе для такого реокисления требуется кислород высокой степени чистоты. В обоих случаях выход ацетальдегида достигает ~95%. Вполне вероятно, что в будущем в основу производства ацетальдегида будет положено окисление этилена.

Таблица 9.3

СВОЙСТВА АЦЕТАЛЬДЕГИДА

Свойство	Показатели свойств
Т. пл., °С	—123,5
Т. кип., °С	20,16
Плотность d_4^{20}, см³/г	0,7780
Показатель преломления n_D^{20}	1,3311
Теплота плавления, кал/г	17,6
Теплота испарения, кал/г	139,5
Теплота образования, ккал/моль	—39,55
Свободная энергия образования, ккал/моль	—32,60
Температура вспышки (закрытый тигель), °С	—38
Температура воспламенения на воздухе, °С	165

Ацетальдегид представляет собой бесцветную низкокипящую жидкость с острым запахом. Некоторые его характеристики приведены в табл. 9.3. Он растворим в воде и большинстве обычных растворителей. Будучи горючим, он образует взрывчатые смеси с воздухом, взрывоопасная концентрация ацетальдегида составляет 4—57 об.%. Хотя он и не относится к числу особо токсичных веществ, работа с ним требует соблюдения определенных мер предосторожности, так как в больших количествах он опасен для здоровья.

В. Очистка

Технический ацетальдегид характеризуется, как правило, хорошим качеством. Он содержит такие примеси, как уксусная кислота, вода, в небольших количествах этанол и паральдегид и в определенных случаях в незначительных количествах этилацетат. Мономерно чистый продукт из него легко можно получить нейтрализацией кислоты с последующей фракционной разгонкой для удаления других примесей. Ниже приведена одна из методик очистки ацетальдегида [34].

К ацетальдегиду, охлажденному до 0 °С, добавляют кристаллическую соду и перемешивают смесь в течение 1 ч. Альдегид сливают с соды, высушивают перемешиванием с сульфатом магния, добавляют антиоксидант (0,1% Age— Rite White) и перегоняют. Ацетальдегид собирают в приемнике, охлажденном до 0 °С, и сразу же используют. Перегонку ведут в атмосфере азота во избежание окисления альдегида кислородом воздуха. После каждой перегонки всю установку промывают раствором мыла или разбавленной натриевой щелочью для удаления остатков кислоты, которая может накапливаться в перегонной колонке.

Чистый альдегид можно получить также разложением очищенного паральдегида. Этот метод Гудмен [35] использовал для получения мономера, который можно было бы полимеризовать in situ.

Г. Полимеризация

Как уже было указано, полиацетальдегид можно получить в атактической и изотактической форме. В первом случае это эластомер, во втором — высококристаллическое вещество. Кристаллический полимер получают полимеризацией при низких температурах в присутствии таких инициаторов, как $(C_2H_5)_3Al$, $(C_4H_9)_2Zn$, $(C_2H_5)_2AlCl$, *втор*-C_4H_9OLi, C_4H_9Li и $LiAlH_4$.

$$CH_3CHO \xrightarrow[-78\,^\circ C]{C_4H_9Li} -\left(-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{CH}}\!\!\!\!\!\!\!\!\!\quad\;-O-\right)_n-$$

При комнатной температуре кристаллический полиацетальдегид практически нерастворим в обычных органических растворителях.

Эластомерный полиацетальдегид получают также полимеризацией при низких температурах. Летор [20] получал полимер полимеризацией при температуре, лежащей ниже температуры кристаллизации. Как было установлено [36] впоследствии, инициирование полимеризации ацетальдегида в таком случае идет по катионному механизму. Лучшие результаты дает катионная полимеризация в жидком олефине при температурах ниже —40 °С [36]. Фогль [34] приводит подробные данные о полимеризации ацетальдегида в жидком этилене в присутствии трехфтористого бора при —40 °С ÷ ÷ —120 °С. При низких температурах процесс можно вести под высоким давлением. Новак и Уолли [37] получили эластомерный полиацетальдегид полимеризацией мономера при давлении 90 атм в течение 1—2 суток при комнатной температуре в пробирке из нержавеющей стали. Этот полимер, как пока-

зывают данные ИК-спектроскопии, идентичен полиацетальдегиду, синтезированному при низких температурах. В отличие от своего кристаллического аналога эластомерный полиацетальдегид растворим в таких растворителях, как метанол, ацетон и диэтиловый эфир.

IV. ВЫСШИЕ АЛЬДЕГИДЫ

Полимеризацию пропионового альдегида впервые осуществили Новак и Уолли [37], причем условия полимеризации были аналогичны полимеризации ацетальдегида под высоким давлением (см. предыдущий раздел). Их работы последовали за более ранними исследованиями Бриджмена и Конэнта [38], Конэнта и Тонгберга [39]. Новак и Уолли [40] показали также, что таким методом можно получать линейные полиацетали на основе *н*- и изомасляного, *н*-валерьянового и *н*-энантового альдегидов. Образующиеся полимеры имеют аморфную структуру и при комнатной температуре медленно деполимеризуются до мономера. Кристаллические полиацетали получают низкотемпературной анионной полимеризацией пропионового [22—24], масляного [22, 25], изомасляного [24, 25], *н*-валерьянового [24], изовалерьянового [25] и *н*-энантового альдегидов [24].

А. Синтез мономерных альдегидов

Наиболее распространенным способом синтеза пропионового альдегида является реакция этилена, окиси углерода и водорода в оксопроцессе

$$CH_2=CH_2+CO+H_2 \longrightarrow CH_3CH_2CHO.$$

По этому методу исходные вещества подвергают взаимодействию при 140—250 °С и давлении 40—700 атм в присутствии соответствующего катализатора (например, кобальт и торий, нанесенные на кизельгур). Другими промышленными методами синтеза пропионового альдегида являются реакция этилена, окиси углерода и водорода под давлением на катализаторах Фишера-Тропша и дегидрирование *н*-пропилового спирта.

Масляный альдегид получают различными способами, один из них представляет альдольную конденсацию ацетальдегида (см. выше). Этот альдегид получают также оксосинтезом пропилена, окиси углерода и водорода

$$CH_3CH=CH_2+CO+H_2 \longrightarrow CH_3(CH_2)_2CHO+(CH_3)_2CHCHO.$$

При этом наряду с нормальным образуется также изомасляный альдегид. Относительный выход их зависит от условий реакции.

Исходным веществом для синтеза *н*-энантового альдегида является рицинолевая (12-окси-9-октадеценовая) кислота. Эта кислота находится в виде глицерида в касторовом масле, из которого ее и выделяют. При нагревании рицинолевой кислоты часть ее дегидратируется, а часть расщепляется, давая *н*-энантовый альдегид и 10-ундеценовую кислоту

$$CH_3(CH_2)_5CH=CH-CH=CH(CH_2)_7COOH \;+\; CH_3(CH_2)_4CH=CH-CH_2CH=CH(CH_2)_7COOH$$

$$CH_3(CH_2)_5CH(OH)CH_2CH=CH(CH_2)_7COOH \xrightarrow{\Delta}$$

$$CH_2=CH(CH_2)_8COOH + CH_3(CH_2)_5CHO$$

Другие альдегиды, из которых были синтезированы полиацетали, не представляют такого широкого интереса. Их можно получать общими методами синтеза альдегидов; так, например, гексаналь можно синтезировать из соответствующего металлоорганического соединения и ортоэфира [41]

$$C_5H_{11}MgBr + CH(OC_2H_5)_3 \longrightarrow C_5H_{11}CH(OC_2H_5)_2 + C_2H_5OMgBr$$

$$C_5H_{11}CH(OC_2H_5)_2 + H_2O \xrightarrow{H_2SO_4} C_5H_{11}CHO + 2C_2H_5OH.$$

Б. Очистка

Методика очистки ацетальдегида применима для всех летучих, алифатических альдегидов. Она заключается в обработке неочищенного продукта для удаления кислот кристаллической содой с последующим отделением от карбоната и тщательной разгонкой. Во избежание окисления альдегида до кислоты кислородом воздуха перегонку альдегида нужно проводить в атмосфере азота. Желательно для полимеризации использовать свежеперегнанный альдегид.

В. Физические свойства

Физические свойства различных высших алифатических альдегидов приведены в табл. 9.4. Хотя все эти вещества горючи, летучесть их сравни-

Таблица 9.4

СВОЙСТВА АЛИФАТИЧЕСКИХ АЛЬДЕГИДОВ

Альдегид	Т. пл., °С	Т. кип., °С	d_4^{20}	n_D^{20}	Теплота испарения, кал/г	Теплота сгорания, ккал/моль
Пропионовый	—81	47,9	0,7970	1,3619	0,56	7400 [a]
н-Масляный	—91,7	74,8	0,8048	1,3795	104,4	592,4
Изомасляный	—65,9	64,5	0,7938	1,3730		599,9
н-Валерьяновый	—92	103	0,8095	1,39436		
Изовалерьяновый	—51	92,5				
н-Энантовый	—43,3	152,8	0,8495	1,42571		

[a] Теплота сгорания выражена в калориях на грамм.

тельно низкая, поэтому образование взрывчатых смесей с воздухом менее вероятно, чем в случае формальдегида и ацетальдегида. При работе с этими альдегидами нужно соблюдать необходимые меры предосторожности, в таком случае они не оказывают вредного влияния на организм человека. Недопустимо вдыхание этих соединений или попадание их внутрь организма каким-либо другим путем.

V. ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИЕ АЛЬДЕГИДЫ

Розен [42] опубликовал обзор по синтезу полиацеталей на основе таких галогенсодержащих альдегидов, как хлораль, дихлорацетальдегид, монохлорацетальдегид и трифторацетальдегид. Ни один из полимеров на их основе не имеет промышленного применения.

Полихлораль получают полимеризацией хлораля под действием натрийнафталинового комплекса, металлоорганических соединений или облучения ^{60}Co.

$$CCl_3CHO \rightarrow -\left(-\underset{|}{\overset{CCl_3}{|}}\!\!CH-O-\right)_n-$$

При нагревании полимер легко деполимеризуется до мономера. По данным Розена, термостойкость полимера удается существенно повысить путем блокирования концевых групп реакцией с ангидридами и хлорангидридами кислот. Из-за неплавкости и нерастворимости определение молекулярного веса такого полимера весьма затруднено. На основании анализа концевых групп путем их блокирования вычислен молекулярный вес полимера, полученного анионной полимеризацией, он равен 44 000 — 88 000.

Дихлорацетальдегид полимеризуется под действием кислот Льюиса

$$HCCl_2CHO \xrightarrow{BF_3} -\left(-\overset{HCCl_2}{\overset{|}{C}}H-O-\right)_n-$$

Концевые группы образующегося полимера легко блокируются реакцией с уксусным ангидридом. Молекулярный вес такого полимера примерно 45 000. Полимер растворим во многих обычных органических растворителях.

Полимеризация хлорацетальдегида в присутствии диэтилцинка приводит к образованию кристаллического полиацеталя

$$CH_2ClCHO \xrightarrow{(C_2H_5)_2Zn} -\left(-\overset{CH_2Cl}{\overset{|}{C}}H-O-\right)_n-$$

Аморфный полимер получается при полимеризации, инициированной эфиратом трехфтористого бора. Полихлорацетальдегид имеет высокий молекулярный вес, по термостойкости он превосходит полидихлорацетальдегид и полихлораль, но уступает полиацетальдегиду.

Очень мало сведений имеется о полифторале. Его получают в результате самопроизвольной полимеризации [43] соответствующего мономера. Полифтораль не растворяется в обычных органических растворителях и при нагревании легко деполимеризуется до мономера

$$CF_3CHO \rightarrow -\left(-\overset{CF_3}{\overset{|}{C}}H-O-\right)_n-$$

А. Синтез мономеров

Хлоральдегиды получают хлорированием спиртов или ацетальдегида. Реакция идет ступенчато, с образованием вначале хлорацетальдегида, затем дихлорацетальдегида и, наконец, хлораля. Все эти соединения разделяются перегонкой. В техническом хлорале почти всегда содержатся в виде примесей хлор- и дихлорацетальдегиды. Эти альдегиды сначала освобождают от воды над такими осушителями, как фосфорный ангидрид, а затем тщательно перегоняют уже без осушителя.

Синтез фтораля сопряжен с большими трудностями. Шехтер и Конрад [43] получали его при нитровании 1,1,1-трифторпропана. Наряду с фторалем, который был выделен с выходом 20—24%, с выходом 16% получается 1,1,1-трифтор-3-нитропропан. Для очистки фтораль растворяют в воде, отделяют от водонерастворимых примесей, а затем водный раствор фтораля медленно добавляют к твердому фосфорному ангидриду. Выделяющийся бесцветный газообразный фтораль вымораживают и перегоняют, т. кип. —18,8 ÷ —17,5 °С при 748 мм рт. ст.

Б. Физические свойства

Хлорацетальдегиды — бесцветные жидкости с резким раздражающим запахом. Они оказывают сильное физиологическое воздействие, поэтому необходимо избегать вдыхания их или попадания на кожу.

В частности, хлораль является снотворным и болеутоляющим средством. Однако при соблюдении обычных мер предосторожности работа в лаборатории с этими веществами вполне безопасна. В табл. 9.5 приведены их физические свойства.

Таблица 9.5

СВОЙСТВА ХЛОРАЦЕТАЛЬДЕГИДОВ

Соединение	Т. пл., °C	Т. кип., °C	d_{25}^{25}	n_D^{20}
Хлораль	—57	98	1,5060	1,45572
Дихлорацетальдегид		90—91		
Хлорацетальдегид		85		

VI. АКРОЛЕИН

Акролеин $CH_2=CHCHO$ занимает особое место в ряду альдегидных мономеров, так как в одних условиях он полимеризуется по ненасыщенной углерод-углеродной связи с образованием полимеров с большим содержанием свободных карбонильных групп, в то время как полимеризация его в других условиях идет по карбонильной группе и дает полимеры, содержащие большое число ненасыщенных двойных связей. Впервые акролеин был получен в 1843 г. Редтенбахером [44], который также обратил внимание на его легкую полимеризуемость, приводящую к образованию белого неплавкого и нерастворимого полимера. Такой продукт был им назван «дисакрилом», причем это наименование и сейчас применяется для обозначения неплавких акролеиновых полимеров. Несмотря на большое число работ по полимеризации акролеина, в промышленном масштабе полимеры на его основе так и не производятся. Сам мономер тем не менее выпускается в больших количествах для других целей; он используется главным образом в качестве исходного сырья для получения глицерина, гексантриола-1,2,6 и метионина. В наибольших количествах (13—15 тыс. т в год) он производится фирмой Shell Chemical. Получению и химическим свойствам акролеина посвящен ряд обзоров и книг [45—48].

А. Химические свойства

Акролеин — очень реакционноспособное соединение. Представляя собой α,β-ненасыщенный альдегид, он вступает в реакции Михаэля и Дильса—Альдера, равно как и в обычные реакции олефинов и альдегидов. В задачу автора не входило подробное рассмотрение химии акролеина, тем более что она хорошо изложена Смитом [48] и Гестом с сотр. [46]. Рассмотрены лишь те реакции, в результате которых образуются наиболее важные производные акролеина.

Глицерин получают регулируемым окислением акролеина в глицеральдегид и последующим его восстановлением. При реакции с перекисью водо-

рода образуется глицидальдегид (5)

$$CH_2{=}CHCHO \xrightarrow[pH\ 8]{H_2O_2} \underset{\textbf{5}}{CH_2\text{—}CHCHO \ (\text{—O—})}$$

Гидролиз его дает глицеральдегид (6)

$$\textbf{5} \xrightarrow{H_2O} \underset{\textbf{6}}{\underset{OH}{CH_2}-\underset{OH}{CH}-CHO}$$

Глциерин получают гидрированием **6**. Смит и Холм [49] показали, что **6** можно получить прямым взаимодействием акролеина с перекисью водорода в присутствии окиси осмия.

Димер **7** легко получается из самого акролеина по реакции Дильса — Альдера

$$CH_2{=}CH{-}CH{=}O + CH_2{=}CHCHO \rightarrow \underset{\textbf{7}}{\text{2-формил-3,4-дигидро-2H-пиран (—CHO)}}$$

Этот димер является исходным веществом при синтезе 2-оксиадипальдегида и гексантриола-1,2,6. Первый из них получается кислотнокаталитическим гидролизом. Второй, являющийся хорошим пластификатором целлофана и одним из компонентов в синтезе алкидных и полиэфирных полимеров, образуется при гидрировании 2-оксиадипальдегида.

Присоединение этилвинилового эфира к акролеину по Дильсу — Альдеру является первой стадией процесса получения глутарового альдегида

$$\text{(цикл: } CH_2, CH{=}CH, CH_2, CHOC_2H_5, O) \xrightarrow[H_2O]{H^+} OCH(CH_2)_3CHO + C_2H_5OH$$

Образующийся пиран в кислой среде легко гидролизуется. В свою очередь глутаровый альдегид представляет собой сырье для синтеза других важных веществ, и в том числе глутаровой кислоты, пентандиола-1,5, продукта дегидрирования пентандиола-1,5—δ-валеролактона.

Присоединение по двойной связи акролеина катализируется кислотами и основаниями. В качестве примера приведем реакции присоединения воды или спиртов, приводящие к образованию 3-оксипропионового альдегида и 3-алкоксипропионовых альдегидов соответственно. При присоединении такого типа часто протекает несколько конкурирующих реакций. К таким процессам относится синтез ацеталей акролеина. К счастью, можно подобрать условия, при которых процесс идет в желаемом направлении.

Присоединение, катализирующееся основаниями, сопровождается михаэлевской конденсацией с другими молекулами акролеина

$$CH_2{=}CHCHO + ROH \xrightarrow{B^-} ROCH_2CH_2\dot{C}HO \xrightarrow{CH_2=CHCHO}$$

$$\rightarrow ROCH_2-\underset{CHO}{CH}(CH_2\underset{CHO}{CH}-)_n-CH_2CH_2CHO$$

Вместо акролеина на этой стадии можно использовать также формальдегид

$$CH_2{=}CHCHO \xrightarrow[B^-]{H_2O} HOCH_2CH_2CHO \xrightarrow{CH_2=CHCHO}$$

$$\longrightarrow HOCH_2\underset{|}{\overset{CHO}{C}}H-(-CH_2\overset{CHO}{\overset{|}{C}}H-)_n-CH_2CH_2CHO \xrightarrow{CH_2O}$$

$$\longrightarrow HOCH_2-\underset{CH_2OH}{\underset{|}{\overset{CHO}{\overset{|}{C}}}}-(-CH_2-\underset{CH_2OH}{\underset{|}{\overset{CHO}{\overset{|}{C}}}}-)_n-CH_2-\underset{CH_2OH}{\underset{|}{\overset{CH_2OH}{\overset{|}{C}}}}-CHO$$

При этом получается смола, находящая применение в производстве немнущихся тканей. Эффект несминаемости достигается взаимодействием альдегидных и гидроксильных групп различных макромолекул полимера друг с другом, после того как полимер наносят на волокно, а возможно, взаимодействием этих групп полимера и с функциональными группами волокна.

Акролеин также находит применение для получения такого важного соединения, как *d,l*-метионин, который используют для подкормки цыплят. Синтез его описан Грисхэмом и Швейцером [50].

$$CH_2{=}CHCHO \xrightarrow{CH_3SH} CH_3SCH_2CH_2CHO \xrightarrow{HCN}$$

$$\longrightarrow CH_3SCH_2CH_2\underset{CN}{\underset{|}{\overset{OH}{\overset{|}{C}}}}H \xrightarrow{NH_3} CH_3SCH_2CH_2\underset{CN}{\underset{|}{\overset{NH_2}{\overset{|}{C}}}}H \xrightarrow{H_2O} CH_3SCH_2CH_2\overset{NH_2}{\overset{|}{C}}HCOOH$$

Б. Синтез

Выше уже отмечался большой объем производства акролеина [45]. На фирме Shell Chemical его получают газофазным окислением пропилена. В качестве катализатора используется окись меди(I), а окислителем служит воздух или кислород [48]. Эффективным катализатором является также ряд других окислов, и в их числе смеси окислов молибдена и кобальта, висмута и молибдена, сурьмы и вольфрама и селенит серебра, промотированный окисью меди(I) [46].

Предварительно нагретую смесь пропилена и воздуха или кислорода пропускают при 300—350 °С над гранулированным катализатором, представляющим собой окись меди(I), нанесенную на окись алюминия. Окисление — процесс экзотермический, и выделяющееся тепло направляется на предварительный нагрев реакционной газообразной смеси. Так как реакция катализируется окисью меди(I), а не окисью меди(II), то содержание кислорода в реакционной смеси должно быть ниже уровня, необходимого для окисления катализатора. Основную роль в процессе играют следующие две реакции:

$$CH_2{=}CHCH_3 + O_2 \longrightarrow CH_2{=}CHCHO + H_2O,$$

$$CH_2{=}CHCH_3 + \frac{9}{2}\,O_2 \longrightarrow 3CO_2 + 3H_2O.$$

Меньшее значение имеют реакции, приводящие к образованию в небольших количествах формальдегида, ацетальдегида, пропионового альдегида и ацетона, которые затем удаляются перегонкой.

В ФРГ акролеин получают конденсацией ацетальдегида с формальдегидом

$$CH_3CHO + HCHO \longrightarrow [CH_3\overset{OH}{\overset{|}{C}}H-CHO] \longrightarrow CH_2{=}CHCHO + H_2O.$$

Реакцию проводят в паровой фазе при 300—350 °С; в качестве катализатора применяют силикат натрия, осажденный на силикагеле, или фосфат лития, нанесенный на активированную окись алюминия.

Для уменьшения содержания формальдегида в готовом продукте процесс ведут с небольшим избытком ацетальдегида. Поскольку ацетальдегид удалить значительно легче, чем формальдегид, в этом случае должна была бы упроститься очистка акролеина. Однако при наличии избытка ацетальдегида образуется в заметном кличестве кротоновый альдегид, который также нужно удалять.

$$2CH_3CHO \longrightarrow CH_3CH{=}CHCHO + H_2O.$$

В. Очистка

В акролеине могут содержаться следующие примеси: вода, низшие спирты, алифатические альдегиды и кетоны. Для получения мономера, пригодного для полимеризации, обычно достаточно эффективной разгонки. Степень чистоты может быть оценена методом газовой хроматографии. Питерс и Худ [47] сообщают много ценных данных о методиках анализа и временах удерживания. Они также описывают другие методы анализа.

Г. Физические свойства

Данные о физических свойствах чистого акролеина можно найти в работе Питерса и Худа [47]. В табл. 9.6 приведены некоторые его физические константы.

Таблица 9.6

СВОЙСТВА АКРОЛЕИНА

Свойство	Показатели свойств
Т. кип., °С	52,69
Температура замерзания, °С	—86,95
Показатель преломления n_D^{20}	1,4017
Плотиость при 20 °С, см³/г	0,8389

Д. Полимеризация

Как уже говорилось, акролеин самопроизвольно полимеризуется с образованием продукта, который был назван дисакрилом. Полимеризацию его можно проводить с использованием радикальных и ионных инициаторов. В большинстве случаев структура образующихся продуктов не определена. Поэтому нельзя однозначно определить, к какому типу процесса следует относить образование полимера: винильной полимеризации, полимеризации альдегидов или поликонденсации.

Самопроизвольную полимеризацию, а также полимеризацию, инициированную ультрафиолетовым облучением, γ-лучами, перекисями или азонитрилами, относят к свободнорадикальной полимеризации винильной группы. Поскольку полимеризация акролеина идет с большим выделением тепла, то контроль за реакцией затруднен, если ее не проводить в среде органического растворителя или воды. Полимеризацию предпочитают проводить в воде с применением окислительно-восстановительных систем в качестве инициатора [45]. Когда концентрация мономера превышает 20 об. % (предел растворимости акролеина в воде), в полимеризационную систему обычно вводится эмульгатор. Считают, что основная цепь образующихся полимеров (8) состоит из атомов углерода, а боковые альдегидные группы находятся в ацетальной форме

H_2 H_2 H_2
C H C H C H
C C C
C C C
HO H [O H]$_n$ O H OH

Анионная полимеризация в неводных средах под действием натрий-нафталинового комплекса, по всей вероятности, протекает главным образом по альдегидной группе с образованием полиацеталей (**9**), содержащих некоторое количество групп винильного полимера (**10**)

$$-(-\underset{\substack{|\\ CH=CH_2}}{CH}-O-)_n- \qquad -(-CH_2-\underset{\substack{|\\ CHO}}{CH}-)_n-$$

9 **10**

Для полимеризации применяют также катионные инициаторы, однако о структуре образующихся полимеров практически ничего не известно.

Выше уже указывалось на возможность получения полимеров акролеина методом поликонденсации. Особое значение здесь имеет конденсация по Дильсу — Альдеру. При этом получается полимер лестничной структуры (**11**), но более подробных данных о нем не имеется.

$$O=CH-\overset{\overset{CH_2}{\|}}{CH} + CH_2=CH-CH=O \longrightarrow \text{(2-формил-3,4-дигидро-2H-пиран)}$$

$$\text{(2-формил-3,4-дигидро-2H-пиран)} + CH_2=CH-CH=O \longrightarrow O=HC-HC\left[\ldots\right]_n \ldots$$

11

Кроме рассмотренных выше гомополимеров акролеина известны получающиеся радикальной полимеризацией сополимеры его с рядом мономеров, в том числе с акрилонитрилом, метакрилонитрилом, акриламидом, винилацетатом, метилакрилатом и 2-винилпиридином.

VII. ТИОФОРМАЛЬДЕГИД

Получить политиоформальдегид прямым путем очень трудно из-за очень высокой реакционной способности тиоформальдегида и связанной с этим невозможностью выделения его в мономерной форме [51, 52]. Имеется обзор Кредали и Руссо [52], посвященный полимерам тиоформальдегида.

В 1886 г. Воль [53] взаимодействием гексаметилентетрамина с сероводородом получил продукт, который, по-видимому, представлял собой полимер тиоформальдегида. Позднее было показано [54], что продукт Воля содержит значительное количество азота. Первый успешный синтез политиоформальдегида осуществил Гармон [55] путем отщепления сероводорода от димеркаптометана или *бис*-(меркаптометил)сульфида

$$HSCH_2SH \xrightarrow{R_3N} -(-CH_2-R-)_n- + H_2S$$

$$HSCH_2-S-CH_2-SH \xrightarrow{R_3N} -(-CH_2-S-)_n- + H_2S$$

Политиоформальдегид получают также полимеризацией тритиана с раскрытием цикла. Реакция заключается в действии на тритиан кислот Льюиса при повышенных температурах [56—59] или облучении кристаллического тритиана γ-лучами ^{60}Co [60—62]. Сополимеры, содержащие оксиметиленовые звенья, были синтезированы [63] путем обработки смесей тритиана и триоксана кислотами Льюиса.

А. Синтез исходных веществ

Тритиан — широко известное органическое соединение, легко получающееся реакцией формальдегида с сероводородом в присутствии соляной кислоты [64]. Он представляет собой белое кристаллическое твердое вещество, т. пл. 215 °С.

Димеркаптометан без труда образуется при взаимодействии формальдегида и сероводорода

$$CH_2{=}O + H_2S \longrightarrow HSCH_2SH.$$

Эта реакция была подробно исследована Кейрнсом с сотр. [65]; их работа положена в основу приведенной ниже методики.

В качающийся автоклав из нержавеющей стали емкостью 1 л загружают 214 г 37%-ного водного формальдегида, не содержащего метанола, и 5 г однозамещенного фосфата натрия. Автоклав закрывают, охлаждают сухим льдом, продувают его азотом и вакуумируют. Затем в автоклав перегоняют 450 г сероводорода, нагревают его 12 ч при 45 °С под давлением, которое развивается при протекании реакции, после чего автоклав охлаждают льдом. Затем его осторожно вскрывают, спускают избыток сероводорода, а реакционную смесь выливают в делительную воронку, ополоснутую кислотой. В делительной воронке происходит разделение на два слоя, нижний содержит димеркаптометан, *бис*-(меркаптометил)сульфид и небольшое количество полимера. Этот нижний слой отделяли и разгоняли в атмосфере азота на колонке Вигре длиной 30 см. Фракция, содержащая димеркаптометан, перегонялась при 40—44 °С/40 мм рт. ст., а *бис*-(меркаптометил)сульфид кипел при 65 °С/10 мм рт. ст. Димеркаптометан затем очищают с помощью очень тщательной перегонки.

Б. Токсичность

Рассмотренные выше серусодержащие соединения — токсичные вещества. Так как димеркаптометан имеет отвратительный запах, маловероятно, чтобы его можно было терпеть в очень больших концентрациях. С ним можно работать только при тех же условиях, при которых его хранят. При вдыхании политиоформальдегида LD_{50} для крыс составляет 365 ± 11 мг/кг [66]. Имеются данные, что у людей он вызывает дерматит, а высокие дозы вызывают признаки интоксикации у животных.

В. Полимеризация

Превращение димеркаптометана в политиоформальдегид протекает только в присутствии оснований, например аммиака, амина или фосфина. Обычно политиоформальдегид получают [55] добавлением небольшого количества три-*н*-амиламина к димеркаптометану с последующим постепенным нагреванием до 112 °С, при этой температуре начинает выделяться сероводород и через 30 мин реакционная смесь затвердевает. Затем в течение 3 ч температуру поднимают до 230 °С, после чего продукт реакции экстрагируют бензолом, удаляя низкомолекулярные примеси. Таким способом получают полимер с выходом 75%, т. пл. 230 °С.

Г. Физические свойства

По данным различных авторов температура плавления политиоформальдегида колеблется в пределах 220—260 °С [55, 56]. Бапсере и Синуре [58] считают, что температура плавления полимера зависит от числа тиометиленовых групп в цепи (табл. 9.7).

Таблица 9.7

ТЕМПЕРАТУРА РАЗМЯГЧЕНИЯ ПОЛИТИОФОРМАЛЬДЕГИДА $HS(CH_2S)_nH$ [58]

n	Т. размяг., °С	*n*	Т. размяг., °С
4	110—120	20	210—220
14	200—210	25—30	240

Твердофазная полимеризация кристаллического тритиана инициируется под действием γ-лучей ^{60}Co при комнатной температуре и протекает при последующем нагревании до 180 °С [61]. Аналогичные результаты получены при облучении при 180 или 195 °С [60]. Было замечено, что полимеры с повышенной температурой плавления образуются при полимеризации более совершенных мономерных кристаллов большего размера.

Определена кристаллическая структура политиоформальдегида [67]. Полимер имеет гексагональную элементарную ячейку с $a = 5{,}07$ Å и $c = 36{,}52$ Å. В ней умещается 17 мономерных звеньев, а полимерная цепь свернута в спираль, которая имеет 9 витков с периодом 36,52 Å. Радиус спирали 0,99 А, а угол внутреннего вращения 65 °39′. Длина связи углерод — сера в нем 1,815 Å.

VIII. ТИОАЦЕТОН

Впервые тиоацетон был обнаружен среди продуктов реакции ацетона с сероводородом в присутствии кислого катализатора [68]. В таком процессе он получается в небольших количествах как побочный продукт и его определяют по наиболее специфическому свойству, очень неприятному запаху. Основным продуктом реакции был тритиоацетон (12). Вероятно, сначала образуется тиоацетон, который затем тримеризуется до 12.

$$(CH_3)_2C{=}O \xrightarrow[H^+]{H_2S} (CH_3)_2C{=}S \longrightarrow \text{цикло-}[C(CH_3)_2S]_3$$

12

Мономерный тиоацетон был получен расщеплением диэтилацеталя ацетона сероводородом в присутствии кислого катализатора [69]. Он представляет собой неустойчивое красное маслообразное вещество, т. кип. 80 °С/760 мм рт. ст., n_D^{20} 1,4690 [70].

Неустойчивость тиоацетона является следствием его высокой реакционной способности, обусловливающей склонность его к тримеризации и полимеризации. Из чистого тиоацетона образуется только линейный полиацеталь. Это было показано Бейли и Чу [71], которые получали тиоацетон пиролизом аллилизопропилсульфида и очищали его газохроматографическим способом или вакуум-перегонкой при комнатной температуре. Они обнаружили, что чистый тиоацетон можно хранить при —70 °С, но при комнатной температуре он быстро полимеризуется с образованием линейного полимера молекулярного веса не менее 2000. Неочищенное же вещество медленно превращается в тритиоацетон.

А. Синтез

Вероятно, наиболее удачным способом синтеза мономерного тиоацетона является пиролиз тритиоацетона [72]. Этот тример получают из ацетона и сероводорода в присутствии как катализатора соляной кислоты или хлористого цинка, при этом наряду с 12 получаются два его изомера

$$\begin{array}{c} (CH_3)_2 \\ C \\ S \quad S \\ | \quad | \\ (CH_3)_2C \quad S \\ C \\ (CH_3)_2 \end{array} \qquad \begin{array}{c} (CH_3)_2 \\ C \\ S \quad S \\ | \quad | \quad CH_3 \\ (CH_3)_2C \quad C \\ \quad SH \\ CH_2 \end{array}$$

Примесь меркаптосоединения можно удалить до пиролиза, перемешивая реакционную смесь с бензохиноном. Пиролиз обычно проводится с использованием усовершенствованной кетеновой лампы, пиролизат собирают в ловушках, охлаждаемых смесью сухого льда и ацетона. Тиоацетон замерзает в окрашенное кристаллическое вещество, т. пл. —40 °С. При нагревании выше —20 °С тиоацетон начинает самопроизвольно полимеризоваться, давая полимер молекулярного веса до 14 000

$$(CH_3)_2C{=}S \longrightarrow -\left(-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-S- \right)_n-$$

Ниже приводится методика Бурнопа и Латама [73], представляющая собой модификацию метода, впервые предложенного фон Эттингхаузеном и Кендриком [72].

Свободную спираль, изготовленную из проволоки хромель A SWG длиной 175 см, пропускают через отверстие трубки из стекла пирекс высотой 30 см и диаметром 5,5 см, так чтобы она заполнила $^2/_3$ ее длины, считая от верхнего конца. К трубке ниже конца спирали припаивают боковой отвод для ввода барботера аргона, который доходит до дна трубки. Другую боковую трубку для отвода продукта реакции припаивают около верхнего конца трубки и присоединяют к ней обратный холодильник. На выходе из холодильника ставят последовательно две ловушки, первую из них охлаждают до 0° С, а вторую до —78 °С. Выход второй ловушки подключают к вакуум-насосу.

Тритиоацетон, очищенный перекристаллизацией из метанола (т. пл. 21,8 °С), загружают на дно трубки, расплавляют и заполняют трубку аргоном. Вакуумируют прибор до остаточного давления 1 мм рт. ст. и нагревают тритиоацетон таким образом, чтобы количество паров составляло 5—6 г/ч. Прикладывают к спирали напряжение 20—30 В. При контакте паров тритиоацетона со спиралью происходит его пиролиз, продукты пиролиза, пройдя через обратный холодильник, попадают в ловушки, где они конденсируются, причем тиоацетон собирается в ловушке, охлаждаемой до —78 °С.

Б. Полимеризация

Как уже указывалось, тиоацетон очень легко полимеризуется уже при температуре выше —20 °С. Полимеризацию мономера проводят в растворе эфира, хлороформа, окиси этилена, окиси пропилена или эпихлоргидрина или без растворителя. Бейли и Чу считают, что при использовании чистого

мономера получается линейный полимер, по данным же других исследователей, наряду с линейным полимером обычно образуется тример.

Бурноп и Латам обнаружили, что при облучении тиоацетона видимым светом идет его твердофазная полимеризация. Этим тиоацетон отличается от других мономеров. Оранжевые, папоротникоподобные кристаллы тиоацетона, покрывающие тонким слоем стенки ловушки, охлажденной до —78 °С, превращаются при облучении дневным светом без изменения размера в бесцветный полимер молекулярного веса 33 000. Полимер деструктируется в растворе бензола, в котором проводят определение его молекулярного веса. Кристаллический тиоацетон не полимеризуется при выдерживании в темноте при —78 °С.

Политиоацетон представляет собой белый порошок с неприятным запахом, плотность 1,21. Он мгновенно плавится при 124 °С, давая розовый расплав, который при охлаждении переходит в хрупкое твердое вещество. Полимер очень хорошо растворим в хлороформе и тетрагидрофуране, растворим также в четыреххлористом углероде и бензоле, но не растворяется в спиртах, ацетоне, эфире и диметилсульфоксиде.

В. Токсичность

Безусловно, тиоацетон является токсичным веществом, но допустимых уровней токсичности установить не удалось из-за его отвратительного запаха. Работать с ним можно только под хорошей тягой, причем прибор, в котором проводятся реакции, должен быть соединен с поглотительной склянкой, заполненной щелочным раствором перманганата для улавливания и разложения паров этого вещества. По окончании работы прибор необходимо дегазировать щелочным раствором перманганата. Для разложения вредных паров применялась также двуокись азота.

IX. ТИОКАРБОНИЛФТОРИД

Среди полимеров на основе тиокарбонильных соединений наибольший интерес представляют полимеры перфторированных мономеров такого типа, а среди них выделяется политиокарбонилфторид $—(—CF_2—S—)_n—$. Этот полимер представляет собой отличный эластомер, обладающий исключительной устойчивостью к действию кислот и водных оснований. Хотя наиболее эффективным способом получения гомополимера является анионная полимеризация тиокарбонилфторида $CF_2{=}S$ при низких температурах, этот полимер можно синтезировать также радикальной полимеризацией при тех же температурах.

Тиокарбонилфторид был синтезирован рядом исследователей. Яровенко и Васильева [75] получали его из тиофосгена превращением последнего в трихлорметилсульфенилхлорид с последующим фторированием до хлордифторметилсульфенилхлорида и, наконец, дехлорированием полученного продукта. На стадии фторирования образуется также $CFCl_2SCl$, который выделяли и дехлорировали до $CFCl{=}S$.

$$CCl_2{=}S \xrightarrow{Cl_2} CCl_3{-}SCl \xrightarrow{SbF_3} CF_2Cl{-}SCl \xrightarrow{Sn} CF_2{=}S.$$

Даунс и Эбсворт [76] синтезировали тиокарбонилфторид реакцией *бис*-(трифторметилтио)ртути и иодсилана, при этом вначале образуется трифторметилтиосилан, который сразу же разлагается на фторсилан и целевой продукт:

$$(CF_3S)_2Hg + SiH_3I \longrightarrow SiH_3(SCF_3) + HgI_2 \longrightarrow FSiH_3 + CF_2{=}S.$$

Тиокарбонилфторид образуется также при прямом взаимодействии тетрафторэтилена с серой

$$CF_2=CF_2+S \xrightarrow{500-600^\circ C} CF_2=S+CF_3-CF=S+CF_3SSCF_3,$$

при этом с небольшим выходом получаются также трифтортиоацетилфторид и *бис*-(трифторметил)дисульфид [77].

С очень высоким выходом тиокарбонилфторид получается взаимодействием хлордифторметана с серой при высоких температурах [78]

$$ClCF_2H+S \xrightarrow{700-900^\circ C} CF_2=S+HCl.$$

Наиболее удачным препаративным методом синтеза тиокарбонилфторида является димеризация тиофосгена, последующее фторирование образующегося дитиаэтана трехфтористой сурьмой и, наконец, пиролиз полученного 2,2,4,4-тетрафтор-1,3-дитиаэтана при высоких температурах [77]:

$$CCl_2=S \underset{}{\overset{h\nu}{\rightleftarrows}} Cl_2C\langle S_2 \rangle CCl_2 \xrightarrow{SbF_3} F_2C\langle S_2 \rangle CF_2 \xrightarrow{500\,^\circ C} CF_2=S$$

Если хорошо очищенный тетрафтордитиаэтан медленно вводить в токе сухого азота в сухую, не содержащую воздуха, горячую платиновую трубку, то образуется весьма чистый тиокарбонилфторид. После низкотемпературной разгонки (т. кип. тиокарбонилфторида —54 °С) получается чистый продукт, в качестве примеси в нем может содержаться только сероокись углерода в количестве 15—25 млн$^{-1}$.

А. Синтез

Несмотря на многостадийность, дитиановый метод синтеза тиокарбонилфторида распространен наиболее широко, так как не требует специального оборудования и легко дает мономер высокой степени чистоты, необходимой для использования его в полимеризации. Ниже приведена методика синтеза этого соединения, предложенная Шарки с сотр. [79]. Первая стадия — димеризация тиофосгена до 2,2,4,4-тетрахлор-1,3-дитиаэтана — описана Шонбергом и Стефенсоном [80].

$$CCl_2=S \xrightarrow{h\nu} Cl_2C\langle S_2 \rangle CCl_2$$

Трубку длиной 45 см и внутренним диаметром 10,0 см, запаянную с одного конца и снабженную водяной рубашкой, закрепляют в вертикальном положении, а другой конец закрывают резиновой пробкой. Через пробку пропускают стеклянную мешалку с лопастью из фторопласта и хлоркальциевую трубку. Затем в трубку загружают 4 кг тиофосгена и начинают пропускать через рубашку воду, охлажденную до 20 °С. Вокруг трубки устанавливают 4—6 ламп GE H85-C3, имеющих отражатели. Смесь перемешивают при облучении в течение примерно 46 ч, после чего перемешивание прекращают, лампы выключают и дают тетрахлордитиаэтану выкристаллизоваться. Непрореагировавший тиофосген сливают, а твердый тетрахлордитиаэтан выгружают из трубки. Выход его должен быть 2900—3100 г (72—77%).

Вторая стадия представляет собой превращение тетрахлордитиаэтана в 2,2,4,4-тетрафтор-1,3-дитиаэтан

$$Cl_2C\langle S \rangle CCl_2 \xrightarrow{SbF_3} F_2C\langle S \rangle CF_2$$

В трехгорлую колбу объемом 12 л загружают тетраметиленсульфон, количество которого в три раза превышает вес тетрахлордитиаэтана, подлежащего фторированию. Колба снабжена мешалкой, термометром и обратным холодильником. На выходе из холодильника ставят последовательно три ловушки, первые две из них охлаждают льдом, а третью — смесью сухого льда с ацетоном. Колбу заполняют азотом и при включенной мешалке загружают в нее трехфтористую сурьму в количестве в 1,5 раза большем, чем вес тетрахлордитиаэтана. Дитиаэтан загружают через холодильник и смывают остатки его на стенках дополнительным количеством тетраметиленсульфона. Нагревают реакционную смесь до 67 °С. На начало реакции указывает образование пузырьков в реакционной смеси. Нагрев прекращают, перемешивание продолжают до тех пор, пока выделение пузырьков не станет менее энергичным. Затем снова нагревают реакционную смесь и обогрев регулируют таким образом, чтобы температура в колбе поднялась за 1 ч до 180 °С. Образующийся продукт собирается в ловушках, потом его объединяют, высушивают над сульфатом магния, фильтруют и перегоняют, собирая фракцию с т. кип. 47,8—49,4 °С, которая и представляет собой 2,2,4,4-тетрафтор-1,3-дитиаэтан.

В результате пиролиза тетрафтордитиаэтана в платиновой трубке при 475—500 °С с количественным выходом получается тиокарбонилфторид [77]

$$F_2C\langle S \rangle CF_2 \xrightarrow{\Delta} 2CF_2{=}S$$

Платиновую трубку длиной 500 мм и диаметром 12 мм закрепляют под углом 30° и присоединяют к верхнему концу ее Т-образную трубку, в которую вставляют капельную воронку и трубку для подачи азота. Нижний конец трубки подсоединяют к спиральной ловушке из нержавеющей стали, охлаждаемой ледяной баней. Выход из этой ловушки соединяют со стеклянной ловушкой, которая погружена в смесь сухого льда и ацетона. На выходе из второй ловушки ставят хлоркальциевую трубку. Часть платиновой трубки (~300 мм) нагревают до 500 °С, пропускают через нее азот со скоростью 100 мл/мин для удаления следов влаги. Затем по каплям в нее вводят в течение 5 ч 100 г 2,2,4,4-тетрафтор-1,3-дитиаэтана. Тиокарбонилфторид конденсируется в ловушке, охлаждаемой смесью сухого льда и ацетона. Очищают его разгонкой через колонку длиной 60 см и диаметром 9 мм, снабженную вакуум-рубашкой с насадкой из стеклянных спиралек и соединенную с головкой, которая охлаждается смесью сухого льда и ацетона. Чистый мономер кипит при —54 °С, выход его составляет не менее 90 г.

Это вещество нужно защищать от влаги и хранить при очень низкой температуре. Не рекомендуется хранение его в течение более одной недели даже при пониженной температуре из-за накопления в нем вновь образующихся примесей. Токсичность его не определена. Вероятнее всего, тиокарбонилфторид представляет собой вредное для здоровья человека вещество, однако он быстро и нацело гидролизуется до фтористого водорода и сероокиси углерода.

Б. Полимеризация

Тиокарбонилфторид быстро полимеризуется при низких температурах в присутствии анионных или радикальных инициаторов, причем в обоих случаях получается прочный высокомолекулярный полимер

$$CF_2{=}S \xrightarrow[-78\ ^\circ C]{A^- \text{ или } R\cdot} -(-CF_2-S-)_n-$$

Экспериментально легче осуществима анионная полимеризация [81]. В качестве инициатора применяется не совсем обычный инициатор анионного типа — диметилформамид, который в этом случае оказывается очень эффективным. Действие его, по-видимому, основывается на реакции с тиокарбонилфторидом, приводящей к образованию анионных частиц.

Реакционный сосуд с мешалкой соединяют через стеклянную трубку и вакуум-краны с вакуум-системой и склянкой, в которой находится 100 г холодного жидкого тиокарбонилфторида. Затем в реакционную колбу через резиновую пробку (serum stopper) вводят с помощью шприца 100 мл диэтилового эфира, высушенного над натрием. Сосуды, содержащие тиокарбонилфторид и диэтиловый эфир, охлаждают жидким азотом и всю систему откачивают. Убирают баню с жидким азотом от склянки с тиокарбонилфторидом и перегоняют его в полимеризационную колбу. Начинают подавать в систему сухой азот, создавая в ней атмосферное давление. Затем охлаждение полимеризационной колбы жидким азотом заменяют на охлаждение смесью сухого льда с ацетоном. Когда температура в ней достигает —78 °C, содержимое расплавляется. Начинают перемешивание и вводят 5 капель диметилформамида из шприца № 22. При перемешивании идет образование полимера и выпадение его из раствора. После выдерживания в течение 18 ч при —78 °C отделяют белый губкоподобный полимер, который кипятят в воде, содержащей 5 мл 50%-ной азотной кислоты, а затем высушивают. Гладкие пленки получают прессованием полимера в течение 2 ч в прессе марки «Carver» при 150 °C и давлении плунжера 4530 кГ. Пленки прозрачны и очень эластичны. При комнатной температуре они медленно кристаллизуются, давая белый мутный неэластичный кристаллический материал, который можно перевести снова в эластичное состояние нагреванием выше 35 °C.

Как уже говорилось, тиокарбонилфторид полимеризуется также по радикальному механизму. Еще более интересно то, что он также сополимеризуется со многими ненасыщенными соединениями [82], с той лишь особенностью, что процесс необходимо вести при очень низких температурах, а для этого требуется такой инициатор, который в таких условиях образует свободные радикалы. К хорошим результатам в этом случае приводит реакция триалкилборанов с кислородом

$$R_3B + O_2 \xrightarrow{-78\ ^\circ C} R_2BOOR$$

$$R_2BOOR + 2R'_3B \xrightarrow{-78\ ^\circ C} R_2BOBR'_2 + 2R'_2BOR + 2R'\cdot$$

Высокомолекулярный сополимер тиокарбонилфторида и пропилена образуется с хорошим выходом. Он представляет собой эластомер, сохраняющий высокую гибкость при температурах вплоть до —55 °C, но из-за

низкой прочности его трудно вулканизовать. Хорошими эластомерными свойствами отличаются также сополимеры тиокарбонилфторида и аллилхлорформиата, которые легко вулканизуются при нагревании с окисью цинка [82].

X. ФТОРАНГИДРИДЫ ВЫСШИХ ФТОРТИОКИСЛОТ И ПЕРФТОРТИОКЕТОНЫ

Тиокарбонильные соединения с перфторалкильными группами, как правило, полимеризуются по тиокарбонильной группе, хотя с увеличением размера заместителя способность соединений к полимеризации снижается. Например, перфтортиоацетилфторид полимеризуется сравнительно медленно с образованием довольно жесткого эластомера. Перфтортиоацетон полимеризуется только при очень низких температурах (—110 °C), давая неустойчивый весьма жесткий эластомер. Перфтортиоацетилфторид и перфторметилалкилтиокетоны получаются, как правило, в результате следующих последовательных реакций [83, 84]:

$$CF_2{=}CF_2 + HgF_2 \longrightarrow (CF_3CF_2)_2Hg,$$

$$(CF_3CF_2)_2Hg + S \longrightarrow CF_3CF{=}S,$$

$$R_FCF{=}CF_2 + HgF_2 \longrightarrow (R_F{-}\underset{\displaystyle CF_3}{\underset{|}{C}}F)_2Hg,$$

$$(R_F\underset{\displaystyle CF_3}{\underset{|}{C}}F)_2Hg + S \longrightarrow R_F{-}\underset{\displaystyle CF_3}{\underset{|}{C}}{=}S$$

А. Синтез

Рассмотрим синтез перфторметилалкилтиокетона на примере образования гексафтортиоацетона. Вначале проводят присоединение фторида ртути(II) к гексафторизопропилену

$$CF_3CF{=}CF_2 + HgF_2 \longrightarrow [(CF_3)_2CF]_2Hg,$$

образующееся соединение затем реагирует с серой

$$[(CF_3)_2CF]_2Hg + S \xrightarrow{450\ ^\circ C} CF_3\underset{\displaystyle S}{\underset{\|}{C}}CF_3$$

Этим методом можно получить и перфтортиоацетилфторид [84], если на первой стадии подвергнуть взаимодействию фторид ртути(II) с тетрафторэтиленом. Поскольку все эти фторорганические соединения чрезвычайно токсичны, с ними надо обращаться с очень большой осторожностью, избегать вдыхания их паров или попадания на кожу.

Синтез *бис*-(перфторизопропил)ртути [83] проводят следующим образом. В сухой автоклав марки «Hastelloy» загружают 240 г фторида ртути, закрывают его, откачивают воздух и погружают автоклав в баню со смесью сухого льда с ацетоном. Затем в автоклав вводят 70 г безводного фтористого водорода и 240 г гексафторпропилена, нагревают его до 110 °C в течение 12 ч, охлаждают и снижают избыточное давление. Содержимое автоклава выливают в полиэтиленовую бутыль и дают улетучиться избытку фтористого водорода. Для удаления следов его добавляют фтористый натрий, после

чего продукт подвергают разгонке. Получают ~320 г *бис*-(перфторизопропил)ртути, т. кип. 115—116 °С, т. пл. 20—21 °С, n_D^{25} 1,3244, d_4^{25} 2,5301.

В двухгорлую колбу, снабженную капельной воронкой и трубкой для подачи азота, присоединенными к одному горлу, и воздушным холодильником, вставленным в другое горло, загружают 150 г серы. Выход от воздушного холодильника соединяют с ловушкой, охлаждаемой смесью сухого льда и ацетона. Нагревают реакционную колбу до начала кипения серы, после чего начинают пропускать медленный ток азота. 108 г (0,2 моля) *бис*-(перфторизопропил)ртути добавляют по каплям в течение 2 ч к парам кипящей серы. Образующийся продукт конденсируется в виде темно-синей жидкости в охлаждаемой ловушке. Выход этого вещества, которым является гексафтортиоацетон, должен составлять 22 г (60%). При атмосферном давлении он кипит при 8 °С, но во избежание димеризации рекомендуется его перегонять при пониженном давлении (при 200 мм рт. ст., т. кип. его —20 °С).

Перфтортиоацетон легко димеризуется, давая 2,2,4,4-*тетракис*-(трифторметил)-1,3-дитиаэтан

$$CF_3C(=S)CF_3 \longrightarrow (CF_3)_2C\langle S \rangle C(CF_3)_2$$

поэтому хранить его лучше в виде этого производного. Димеризация идет медленно при комнатной температуре, но резко ускоряется при добавлении одной капли диэтилового эфира. Димер представляет собой очень токсичное белое твердое вещество, плавящееся при температуре близкой к комнатной, т. кип. 110 °С. При пиролизе димера при 600 °С легко образуется перфтортиоацетон, причем пиролиз можно проводить на установке, на которой получается тиокарбонилфторид из 2,2,4,4-тетрафтор-1,3-дитиаэтана (см. выше).

Б. Полимеризация

Как уже говорилось, фторангидриды высших фтортиокислот полимеризуются не слишком энергично [81]. Условия полимеризации этих соединений близки условиям анионной полимеризации тиокарбонилфторида. В отличие от них перфтортиокетоны полимеризуются при очень низкой температуре [81].

Согласно одной из методик, к 1 мл эфирата трехфтористого бора, замороженного жидким азотом, добавляют 5 мл перфтортиоацетона. Охлаждение убирают и дают смеси нагреться до образования вязкой, кашеподобной массы. В это время температура ее не превышает —110 °С. По мере протекания полимеризации синяя окраска исчезает. После окончания реакции полимер осаждают ацетоном, отфильтровывают и сушат. Он представляет собой довольно жесткий эластомер, который медленно превращается в димер гексафтортиоацетона.

В. Физические свойства

В литературе имеется очень мало данных о физических свойствах фторированных тиокарбонильных соединений, что обусловлено как их неустойчивостью, вызванной высокой реакционной способностью, так и тем, что их получали только в очень небольших количествах. Температуры кипения ряда из них представлены в табл. 9.8 [77].

Таблица 9.8

СВОЙСТВА ФТОРТИОКАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Соединение	Т. кип., °С	Цвет
$CF_3C(=S)CF_3$	8 —20/200 мм рт. ст.	Синий
$HCF_2CF_2C(=S)CF_3$	—27/20 мм рт. ст.	Синий
$ClCF_2CF_2C(=S)CF_3$	—19/20 мм рт. ст.	Синий
$CF_3C(=S)F$	—22	Желтый
$CF_3C(=S)Cl$	28—29	Красный
$ClCF_2C(=S)F$	23	Желтый
$BrCF_2C(=S)F$	41—42	Желтый
$ClCF_2C(=S)Cl$ [a]	—10/20 мм рт. ст.	Красный

[a] n_D^{24} 1,4465.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Modern Plastics Encyclopedia, McGraw-Hill, New York, 1968, p. 124.
2. *Schweitzer C. E.*, Encyclopedia of Chemical Technology, 2nd ed., Vol. 1, Interscience, New York, 1963, p. 95.
3. Polyaldehydes, O. Vogl, Ed., Marcel Dekker, New York, 1967.
4. *Butlerov A.*, Ann., **111**, 242 (1859).
5. Chem. Week, p. 29 (May 26, 1971).
6. *Gerloff Ulrich*, Hydrocarbon Process., **46**(6), 169 (1967).
7. Chem. Profiles, April 1, 1966.
8. *Walker J. F.*, Formaldehyde, 3rd ed., Reinhold, New York, 1964.
9. *Brown N.*, in «Polyaldehydes», O. Vogl., Ed., Marcel Dekker, New York, 1967, p. 9.
10. *Hofmann A. W.*, Ann., **145**, 357 (1868); Ber., **2**, 152 (1869).
11. Hydrocarbon Process., **44**(11), 215 (1965); **44**(11), 216 (1965).
12. *Tadenuma H., Murakami T., Mitsushima H.*, Hydrocarbon Process., **45**, 195 (1966).
13. *Funk D. L.*, пат. США 2848500 (1958), 2943701 (1960).
14. *MacDonald R. N.*, in «Macromolecular Syntheses», Vol. 3, Wiley, New York, 1967, p. 58.
15. *Jaacks V., Iwabucki S., Kern W.*, in «Macromolecular Syntheses», Vol. 3, Wiley, New York, 1967, p. 67.
16. *Staudinger H., Signer H., Schweitzer O.*, Ber., **64**, 398 (1931).
17. *Jenkins S. H., Punderson J. O.*, пат. США 2964500 (1960).
18. *Kern W., Jaacks V.*, J. Polymer Sci., **48**, 399 (1960).
19. *Price M. B., McAndrew F. B.*, in «Polyaldehydes», O. Vogl., Ed., Marcel Dekker, New York, 1967, p. 38.
20. *Letort M.*, Compt. Rend., **202**, 767 (1936).
21. *Travers M. W.*, Trans. Faraday Soc., **32**, 246 (1936).

22. *Natta G., Mazzanti G., Corradini P., Bassi I. W.*, Makromol. Chem., **37**, 156 (1960).
23. *Furukawa J., Saegusa T., Fujii H., Kawassaki A., Imai H., Fujii Y.*, Makromol. Chem., **37**, 149 (1960).
24. *Vogl O.*, J. Polymer Sci., **46**, 261 (1960).
25. *Natta G., Corradini P., Bassi I. W.*, J. Polymer Sci., **51**, 505 (1961).
26. Chem. Profiles, October 1, 1967.
27. *Miller S. A.*, Chem. Process Eng., **49**, 75 (1968).
28. *Lowdermilk F. R., Day A. R.*, J. Am. Chem. Soc., **52**, 3535 (1930).
29. *Berthelot M. P., Jungfleisch E. C.*, Traite Elementaire de Chemie Organique, 2nd ed., Paris, 1886, p. 256.
30. *Sabatier P., Senderens J. B.*, Compt. Rend., **136**, 738 (1903).
31. *Kutscherow M.*, Ber., **14**, 1532, 1540 (1881); **17**, 13 (1884).
32. *Sittig M.*, Hydrocarbon Process. Pet. Refining, **41**(4), 157 (1962).
33. Пат. ФРГ 1049845 (1959), 1061767 (1959), 1080994 (1960), 1118183 (1960); Angew. Chem., **71**, 176 (1959).
34. *Vogl O.*, in «Macromolecular Syntheses», Vol. 3, Wiley, New York, 1967, p. 71.
35. *Brandrup J., Goodman M.*, in «Macromolecular Syntheses», Vol. 3, Wiley, New York, 1967, p. 74.
36. *Vogl O.*, J. Polymer Sci., **A2**, 4591 (1964).
37. *Novak A., Whalley E.*, Can. J. Chem., **37**, 1710 (1959).
38. *Bridgman P. W., Conant J. B.*, Proc. Nat. Acad. Sci. (U. S.), **15**, 680 (1929).
39. *Conant J. B., Tongberg C. O.*, J. Am. Chem. Soc., **52**, 1659 (1930).
40. *Novak A., Whalley E.*, Can. J. Chem., **37**, 1718 (1959).
41. *Бахман Дж. В.*, «Синтезы органических препаратов», сб. 2, ИЛ, М., 1949, стр. 295.
42. *Rosen I.*, in «Polyaldehydes», O. Vogl, Ed., Marcel Dekker, New York, 1967, p. 68.
43. *Schechter H., Conrad F.*, J. Am. Chem. Soc., **42**, 3371 (1950).
44. *Redtenbacher J.*, Ann. Chem., **47**, 113 (1843).
45. *Schulz R. C.*, in «Encyclopedia of Polymer Science and Technology», Vol. 1, Wiley, New York, 1964, p. 160.
46. *Guest H. R., Kiff B. W., Stansbury H. A., Jr.*, in «Encyclopedia of Chemical Technology», 2nd ed., Vol. 1, R. E. Kirk, D. F. Othmer, Eds., Interscience, New York, 1964, p. 255.
47. *Peters E. G., Hood G. C., Jr.*, in «Encyclopedia of Industrial Chemistry Analysis», Snell-Hilton, Vol. 4, 1967, p. 148.
48. *Smith C. W.*, Acrolein, Wiley, New York, 1962.
49. *Smith C. W., Holm R. T.*, пат. США 2718529 (1955).
50. *Grèsham W. F., Schweitzer C. E.*, пат. США 2485236 (1949).
51. *Schmidt M., Blattner K., Z.* Angew. Chem., **71**, 407 (1959).
52. *Credali L., Russo M.*, Polymer, 8(9), 469 (1967).
53. *Wohl A.*, Ber., **19**, 2344 (1886).
54. *Le Fèvre R.J.W., Macleod M.*, J. Chem. Soc., **1931**, 474.
55. *Harmon J.*, пат. США 3070580 (1962).
56. *Gipstein E., Wellisch E., Sweeting O. J.*, J. Polymer Sci., **B1**, 237 (1963).
57. *Kuellman K., Fischer E., Weissernel K.*, пат. ФРГ 1153176 (1963).
58. *Bapseres P., Signouret J.*, франц. пат. 1330819 (1963).
59. *Birkner H., Stuerzenhofecker F.*, пат. ФРГ 1202500 (1963).
60. *Lando J. B., Stannett V.*, J. Polymer Sci., **B2**, 375 (1964); **A3**, 2369 (1965);
61. *Stannett V.*, AEC Accession No. 37176, Rep. No. BNL-874, Arail. OTS, 2 p. (1964).
62. *Wakasa R., Ishida S., Ohama H.*, японск. пат. 16152 (1965).
63. *Roberts W. J., Jacknow B. B.*, бельг. пат. 626040 (1963).
64. *Бост Р. У., Костэбель К. У.*, «Синтезы органических препаратов», сб. 2, ИЛ, М., 1949, стр. 479.
65. *Cairns T. L., Evans G. L., Larchar A. W., McKusick B. C.*, J. Am. Chem. Soc., **74**, 3982 (1952).
66. *Fabre R., Verne J., Chaigneau M., Le Moan G.*, Compt. Rend., 259(15), 2545 (1964).
67. *Carazzolo G., Mortillaro L., Credali L., Bezzi S.*, Chim. Ind. (Milan), **46**, 1484 (1964); *Carazzolo G., Mammi M.*, J. Polymer Sci. **B2**, 1057 (1964); *Carazzolo G., Valle G.*, Makromol. Chem., **90**, 66 (1966).
68. *Baumann E., Fromm E.*, Ber., **22**, 2592 (1889).
69. *Berthold H.*, Diploma thesis, Technische Universität, Dresden, 1963.
70. *Mayer R., Morgenstern J., Fabian J.*, Angew. Chem., Int. Ed., **3**, 277 (1964).
71. *Bailey W. J., Chu H.*, Polymer Preprints, Detroit, April 5, 1965.
72. *Von Ettingshausen O. G., Kendrick E.*, Polymer, 7, 469 (1966).
73. *Burnop V.C.E., Latham K. G.*, Polymer, 8, 589 (1967).
74. *Sharkey W. H.*, in «Polymer Chemistry of Synthetic Elastomers, Patt 2», J. P. Kennedy, E. G. M. Tornqvist, Eds., Interscience, New York, 1969, p. 893.
75. *Яровенко Н. Н., Васильева А. С.*, ЖОХ, **29**, 3786 (1959).
76. *Downs A. J., Ebsworth E.A.V.*, J. Chem. Soc., **1960**, 3516.

77. *Middleton W. J., Howard E. G., Sharkey W. H.*, J. Org. Chem., **30**, 1375 (1965).
78. *Marquis D. M.*, пат. США 2962529 (1960).
79. *Sharkey W. H., Jacobson H. W.*, Macromol. Syn., in press.
80. *Schonberg A., Stephenson A.*, Ber., **66B**, 567 (1933).
81. *Middleton W. J., Jacobson H. W., Putnam R. E., Walter H. C., Pye D. G., Sharkey W. H.*, J. Polymer Sci., **A3**, 4115 (1965).
82. *Barney A. L., Bruce J. M., Jr., Coker J. N., Jacobson H. W., Sharkey W. H.*, J. Polymer Sci., **A-1**, 4, 2617 (1966).
83. *Aldrich P. E., Howard E. G., Linn W. J., Middleton W. J., Sharkey W. H.*, J. Org. Chem., **28**, 184 (1963).
84. *Krespan C. G.*, J. Org. Chem., **25**, 105 (1960).

ТЕТРАФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МОНОМЕРЫ

Дж. Стилл, М. Фрибургер, У. Олстон, Е. Майнен

J. K. Stille, M. E. Freeburger, W. B. Alston and E. L. Mainen, University of Iowa, Iowa City, Iowa

I. ВВЕДЕНИЕ

Лишь немногие из тетрафункциональных мономеров, описанных в литературе, применяются в промышленном масштабе. Большинство подобных мономеров либо слишком дороги, либо получение их связано со значительными трудностями, что препятствует их производству. Тетрафункциональные мономеры, используемые в промышленном масштабе, хорошо изучены: исследованы их физические свойства, условия хранения, переработки, токсичность и т. д., тогда как подобная информация для остальных мономеров обычно отсутствует.

Тетрафункциональные мономеры делятся на два класса: а) кислородсодержащие соединения — кислоты, ангидриды и кетоны; б) азотсодержащие соединения типа аминов и оксиаминов. Большинство полимеров получают взаимодействием кислород- и азотсодержащих мономеров.

В разд. II—IV представлены детальные методики синтеза некоторых мономеров в лабораторных условиях, а для остальных мономеров рассмотрены общие методы их получения. В начале каждого из этих разделов приведены процессы поликонденсации, в которых участвуют рассматриваемые мономеры. Однако, поскольку в разд. V суммированы данные для различных типов тетрафункциональных мономеров, общие реакции синтеза полимеров в нем не даются, а получение полимеров рассматривается вместе с описанием метода синтеза каждого отдельного мономера. В каждом разделе приведены таблицы, в которых перечислены мономеры и указана литература, посвященная их получению и использованию для синтеза полимеров *.

II. ТЕТРАКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ И ИХ ДИАНГИДРИДЫ

Наиболее распространенными тетрафункциональными мономерами являются тетракарбоновые кислоты, чаще используемые в виде их диангидридов. При взаимодействии диангидридов с диаминами получаются полиимиды, а при взаимодействии с тетраминами — полиимидазопирролоны. Ангидридные циклы могут быть пяти-, шести- и семичленными, но реакции с их участием аналогичны друг другу.

При взаимодействии пиромеллитового диангидрида (1) с диамином типа бензидина в условиях одно- или двухстадийного процесса образуется полиимид (3). Наибольшее распространение получил процесс, включающий

* Написание этой главы было завершено в 1967 г.; с тех пор в литературе появились сообщения о синтезе и использовании для получения полимеров большого числа тетрафункциональных мономеров. Поэтому в главу включены дополнительные данные (табл. 10.2а, 10.3а, 10.4а и 10.5а), отражающие литературные данные по 1970 г. включительно.

выделение полиамидокислоты (2) и ее последующее превращение в полиимид

1

2

3

При взаимодействии 1 с тетраминами, например с 1,2,4,5-тетраминобензолом, вначале образуется полиамидоаминокислота (4). На второй стадии реакции 4 превращается в смесь поликарбоксибензимидазола (5) и полиаминоимида (6), которая затем дегидратируется в полиимидазопирролон (7) [1]

4

5

6

5 и 6 →

7

Как правило, вместо тетракарбоновых кислот используются их диангидриды, которые позволяют получать полимеры более высокого молекулярного веса [2].

Работы, посвященные получению диангидридов и синтезу полимеров на их основе, приведены в табл. 10.1 и 10.2.

Таблица 10.1

ЛИТЕРАТУРА ПО ПОЛУЧЕНИЮ ДИАНГИДРИДОВ ТЕТРАКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И ИСПОЛЬЗОВАНИЮ ИХ В КАЧЕСТВЕ СОМОНОМЕРОВ ДЛЯ СИНТЕЗА ПОЛИМЕРОВ

Диангидрид	Литература			
	по получению	по взаимодействию с		
		диаминами	тетраминами	другими мономерами
Пиромеллитовой кислоты	3—5	2, 32—56	5, 6, 57—59	60, 61
3,3',4,4'-Бензофенонтетракарбоновой кислоты	8—10	9, 49, 50, 53—55, 66, 67	6, 7, 58	60
3,3',4,4'-Дифенилтетракарбоновой кислоты	12—14	13, 38, 49—55, 68		
1,4,5,8-Нафталинтетракарбоновой кислоты	16—20	53—55, 62, 63	64, 65	
3,4,9,10-Перилентетракарбоновой кислоты	21	49—55	58	
2,3,6,7-Нафталинтетракарбоновой кислоты	22—25	49—55		
2,3,5,6-Дифенилтетракарбоновой кислоты	26, 27	27		
2,2',6,6'-Дифенилтетракарбоновой кислоты	19, 28—30а	30б		
2,2',3,3'-Дифенилтетракарбоновой кислоты	14	49—55		
3,3',4,4'-Дифенилоксидтетракарбоновой кислоты	31—33	32, 33, 49—55	58	
3,3',4,4'-Дифенилсульфонтетракарбоновой кислоты	34—36	49—55		

А. Диангидрид пиромеллитовой кислоты

Пиромеллитовый диангидрид (1) — тетрафункциональный мономер, привлекший наибольшее внимание исследователей. Промышленный способ его получения базируется на окислении дурола в присутствии V_2O_5, используемого в качестве катализатора [3]. Диангидрид легко гидролизуется в пиромеллитовую кислоту (8) [4]

1 8

Пиромеллитовая кислота (8) может быть получена в лаборатории окислением древесного угля [5]. В колбу емкостью 5 л помещают 100 г соснового или елового угля, 650 мл 85%-ной H_2SO_4 и каплю ртути. Смесь нагревают до 350 °С в течение нескольких часов. Когда на горле колбы начинают появляться иглы кислоты 8, их смывают со стенок колбы 50 мл H_2SO_4 и горячую смесь переносят в перегонную колбу на 1 л. Реакционную колбу промывают небольшим количеством воды и объединяют воду с кислотной смесью.

Из смеси отгоняют воду и прибавляют к ней 30 г кислого сульфата калия. Серную кислоту отгоняют до тех пор, пока не появляются кристаллы 1, затем ставят приемник, в котором уже находится 50 мл воды и завершают перегонку. Дистиллят упаривают до объема 25 мл, при охлаждении в нем выпадает кристаллическая 8. Перегонную колбу промывают 100 мл воды, отфильтровывают твердый продукт, а фильтрат упаривают до объема 25 мл, получая дополнительное количество 8. После перекристаллизации из воды выход 8 составляет 6—8 г. Кислоту превращают в диангидрид нагреванием с уксусным ангидридом.

Диангидрид представляет собой твердое белое вещество, т. пл. 285—286 °С. Его следует хранить в отсутствие влаги для предотвращения гидролиза.

Пиромеллитовый диангидрид вызывает раздражение кожи, однако смертельная доза его для крыс очень велика. При работе с продуктом нужно обратить внимание на предотвращение вдыхания пыли диангидрида.

Пиромеллитовая кислота также белый твердый продукт с т. пл. 269—271 °С. Она повышает чувствительность кожи. Как и в случае диангидрида, при работе с кислотой следует избегать попадания пыли в организм [6].

Процесс, рекомендованный для анализа смеси пиромеллитовой кислоты с пиромеллитовым диангидридом, включает этерификацию ангидрида в смеси с метанолом и титрование оставшихся кислотных функциональных групп гидроокисью натрия. Полученные результаты сравнивают с титрованием неэтерифицированной кислоты гидроокисью натрия [6].

Пиромеллитовый диангидрид, предназначенный для синтеза полимеров, очищают сублимацией [1] или перекристаллизацией из различных растворителей [2, 7]. Пиромеллитовый диангидрид используют для получения полиимидов и полиимидазопирролонов соответственно при взаимодействии с диаминами и тетраминами.

Б. Диангидрид 3,3′,4,4′-бензофенонтетракарбоновой кислоты

Диангидрид (**9**) 3,3′,4,4′-бензофенонтетракарбоновой кислоты (**10**) выпускается в промышленном масштабе. Его получают конденсацией 2 молей *о*-ксилола с 1 молем ацетальдегида и окислением образующегося 1,1-*бис*-(3,4-диметилфенил)этана (**11**) до **10** азотной кислотой [8]. Альтернативный метод синтеза **10** включает конденсацию *о*-ксилола с пировиноградной кислотой, превращение образующейся при этом 2,2-*бис*-(3,4-диметилфенил)-пропионовой кислоты (**12**) в 1,1-*бис*-(3,4-диметилфенил)этен (**13**) путем обработки ее серной кислотой и двухстадийное окисление олефина **13** до **10** [9].

CH_3, CH_3 —(CH_3CHO)→ **11** (H_3C, H_3C, CH, CH_3, CH_3, CH_3) —(HNO_3)→

→ **10** (HO_2C, HO_2C, C=O, CO_2H, CO_2H) —(Δ)→ **9** (O, C=O, O)

$$\text{o-ксилол} \xrightarrow{CH_3COCO_2H} \mathbf{12} \xrightarrow{H_2SO_4} \mathbf{13} \xrightarrow[2)\ MnO_4^-]{1)\ Cr_2O_7^{2-}} \mathbf{10} \xrightarrow{\Delta} \mathbf{9}$$

В лабораторных условиях диангидрид **9** получают по приведенной ниже методике. 238 г 1,1-*бис*-(3,4-диметилфенил)этана и 2960 г 30%-ной HNO_3 помещают в автоклав из нержавеющей стали емкостью 4,5 л. Температуру медленно поднимают до 200 °С и выдерживают на этом уровне в течение 1 ч. Образующиеся газы удаляют через равные промежутки времени; конечное давление составляет 18,5 атм. Реакционную смесь охлаждают до 25 °С, извлекают из автоклава и дают отстояться; при этом выделяется твердый продукт. Упаривание фильтрата приводит к получению большего количества кристаллического вещества. После сушки получают 279 г 3,3′,4,4′-бензофенонтетракарбоновой кислоты [10].

Белый диангидрид, который может быть очищен перекристаллизацией из ацетона, плавится при 225—226,5 °С. Несмотря на то что **9** довольно устойчив к гидролизу, для предотвращения доступа влаги его следует хранить в закрытых контейнерах. Диангидрид нетоксичен по отношению к животным и не оказывает отрицательного воздействия на кожу, глаза и дыхательную систему. Пары расплавленного диангидрида обладают ограниченной токсичностью [11].

В. Диангидрид 3,3′,4,4′-дифенилтетракарбоновой кислоты

Синтез диангидрида (**14**) 3,3′,4,4′-дифенилтетракарбоновой кислоты может быть осуществлен двумя методами. Один из них включает диазотирование *о*-аминотолуола и последующую обработку продукта реакции цианидом меди; образующийся при этом 4,4′-дициано-3,3′-диметилдифенил (**15**) подвергают гидролизу и окислению, приводящим к тетракарбоновой кислоте (**16**), которая при нагревании дает диангидрид **14** [12, 13].

Удобный лабораторный метод получения **14** базируется на использовании диметил-4-иодфталата (**17**). При нагревании **17** до 240 °С и медленном добавлении эквивалентного количества порошкообразной меди при перемешивании с последующим повышением температуры до 260 °С и выдерживанием на этом уровне в течение 1 ч получают тетраметиловый эфир (**18**) 3,3′,4,4′-дифенилтетракарбоновой кислоты. После охлаждения твердый продукт экстрагируют серным эфиром. Эфирную вытяжку концентрируют, получая кристаллический **18** (т. пл. 106 °С), который перекристаллизовывают из горячего метанола. Эфир гидролизуют 2 н. раствором гидроокиси калия, получая при последующем подкислении продукта тетракарбоновую кислоту (**16**). Кислоту превращают в диангидрид **14**, обрабатывая ее избытком ацетилхлорида [14]. Выход продукта не указан. Диангидрид **14** плавится

при 286 °C.

CH_3, NH_2 $\xrightarrow[Cu_2(CN)_2]{HNO_2}$ H_3C, CH_3, NC, CN **15** $\xrightarrow[2)\ KMnO_4]{1)\ разб.\ H_2SO_4}$

$\rightarrow$ HO_2C, CO_2H, HO_2C, CO_2H **16** $\xrightarrow{\Delta}$ O, O, O, O, O, O **14**

CO_2CH_3, I, CO_2CH_3 **17** $\xrightarrow{Cu}$ H_3CO_2C, CO_2CH_3, H_3CO_2C, CO_2CH_3 **18** $\xrightarrow[2)\ HCl]{1)\ NaOH}$ **16** $\xrightarrow{CH_3COCl}$ **14**

Г. Диангидрид 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислоты

Диангидрид (**19**) 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислоты, производимый в промышленных масштабах, получают окислением 5,6-диалкилаценафтена или пирена. При конденсации малононитрила с аценафтеном и окислении образующегося дикетимида (**20**) смесью гипохлорита натрия с перманганатом калия, хромовой или азотной кислотой [16—18] получают тетракарбоновую кислоту (**21**). Пирен может быть окислен до **19** в присутствии V_2O_5 [19] смесью бихромата натрия и серной кислоты с последующей обработкой гипохлоритом натрия и известью [20] или в две стадии * с окислением хлорированного пирена смесью олеума с азотной кислотой [20].

$+ CH_2(CN)_2 \rightarrow$ HN, NH **20** $\xrightarrow{(O)}$ HO_2C, CO_2H, HO_2C, CO_2H **21** $\xrightarrow{\Delta}$ O, O, O, O, O, O **19**

$\xrightarrow{(O)}$ **19**

* Методика получения **19** этим способом приведена в дополнении (см. стр. 582—583).—*Прим. ред.*

Белый диангидрид сублимируется без плавления при температурах выше 360 °С и может быть очищен перекристаллизацией из уксусной кислоты. Т. пл. чистого 19 440 °С [234].

Д. Диангидрид 3,4,9,10-перилентетракарбоновой кислоты

Диангидрид (22) 3,4,9,10-перилентетракарбоновой кислоты производится в промышленном масштабе. При нагревании нафталевой кислоты она превращается в ангидрид, который переходит в соответствующий имид при обработке гидроокисью аммония. При сплавлении со щелочью нафталимид превращается в диимид (23) 3,4,9,10-перилентетракарбоновой кислоты. Диимид переводят в диангидрид 22 путем обработки его серной кислотой [21]. Красно-коричневый диангидрид плавится при температуре выше 360 °С.

HO_2C CO_2H —Δ→ —NH_4OH→ —KOH, сплавление→ 23 —H_2SO_4→ 22

Е. Диангидрид 2,3,6,7-нафталинтетракарбоновой кислоты

Взаимодействие 2 молей малеинового ангидрида с 2 молями аллена приводит к получению диангидрида 1,2,3,4,5,6,7,8-октагидро-2,3,6,7-нафталинтетракарбоновой кислоты (24) [22]. Этот же продукт может быть получен в 2 стадии, включающие выделение аддукта (25) малеинового ангидрида с димером аллена и взаимодействие 25 со вторым молем малеинового ангидрида [23]. Бромирование 24 приводит к образованию нестойкого промежуточного соединения, легко претерпевающего дегидробромирование с образованием диангидрида (26) 2,3,6,7-нафталинтетракарбоновой кислоты [24, 25]. Диангидрид, плавящийся при температуре выше 400 °С, может быть

очищен перекристаллизацией из уксусного ангидрида [25].

$$CH_2{=}C{=}CH_2 + \text{(малеиновый ангидрид)} \rightarrow \mathbf{24}$$

$$\mathbf{25} \xrightarrow{\text{малеиновый ангидрид}} \mathbf{24}$$

$$\mathbf{24} \xrightarrow[-HBr]{+Br_2} \mathbf{26}$$

Ж. Диангидрид 2,3,5,6-дифенилтетракарбоновой кислоты

Димеризация фенилпропиоловой кислоты в уксусном ангидриде и окисление образующегося ангидрида (27) перманганатом калия приводят к получению 2,3,5,6-дифенилтетракарбоновой кислоты (28) [26, 27]. Нагреванием этой кислоты с уксусным ангидридом ее превращают в диангидрид (29).

$$C_6H_5C{\equiv}C{-}CO_2H \xrightarrow{(CH_3CO)_2O} \mathbf{27} \xrightarrow{KMnO_4} \mathbf{28} \xrightarrow{\Delta} \mathbf{29}$$

Диангидрид 29 плавится при 209—210 °C.

З. Диангидрид 2,2′,6,6′-дифенилтетракарбоновой кислоты

Окисление пирена в присутствии каталитической системы V_2O_5/Ag_2O приводит к образованию диангидрида (**30**) 2,2′,6,6′-дифенилтетракарбоновой кислоты с низким выходом [19]. 2,2′,6,6′-Дифенилтетракарбоновая кислота (**31**) может быть получена димеризацией диметил-2-иодизофталата в присутствии меди; образующийся тетраэфир омыляют в тетракарбоновую кислоту **31** [28]. Лучшим методом синтеза **31** является озонолиз пирена с образованием альдегидокислоты (**32**), сопровождающийся окислением **32** перманганатом калия в **31** [29, 30а]. Обработка **31** уксусным ангидридом приводит к образованию смешанного ангидрида (**33**), легко превращающегося в **30** при обработке горячим *о*-дихлорбензолом или нитробензолом [30б].

И. Диангидрид 2,2′,3,3′-дифенилтетракарбоновой кислоты

Димеризация диметил-3-иодизофталата в присутствии меди и последующее омыление образующегося тетраэфира приводят к образованию 2,2′,3,3′-дифенилтетракарбоновой кислоты (**34**). При обработке **34** ацетилхлоридом или нагревании ее получают диангидрид (**35**) 2,2′,3,3′-дифенилтетракарбоновой кислоты [14]. Диангидрид **35** плавится при 267 °С и может

быть перекристаллизован из уксусного ангидрида

$\xrightarrow{Cu}$ $\xrightarrow{1)\ OH^-;\ 2)\ H^+}$ $\longrightarrow$ **34** $\xrightarrow[\text{или } CH_3COCl]{\Delta}$ **35**

К. Диангидрид 3,3′,4,4′-дифенилоксидтетракарбоновой кислоты

Диангидрид (**36**) 3,3′,4,4′-дифенилоксидтетракарбоновой кислоты (**37**) получают окислением продукта конденсации (**38**) 3,4-диметилфенола и 3,4-диметилбромбензола перманганатом калия [31—33]. Диангидрид **36** очищают перекристаллизацией из смеси ацетон — скеллизольв С; т. пл. 221 °С.

$\xrightarrow{KMnO_4}$ **38** **37** $\xrightarrow{\Delta}$ **36**

Л. Диангидрид 3,3′,4,4′-дифенилсульфонтетракарбоновой кислоты

Реакция взаимодействия *о*-ксилола с серной кислотой приводит к получению 3,3′,4,4′-тетраметилдифенилсульфона (**39**) [34]. Альтернативный метод синтеза **39** заключается в транссульфонировании *о*-ксилола *п*-толуолсульфокислотой [35]. Окисление **39** азотной кислотой приводит к 3,3′,4,4′-дифенилсульфонтетракарбоновой кислоте (**40**), которая при нагревании с уксусным ангидридом легко превращается в диангидрид (**41**) 3,3′,4,4′-дифенилсульфонтетракарбоновой кислоты [36].

$\xrightarrow{H_2SO_4}$ $\xrightarrow{HNO_3}$ **39**

$\rightarrow$ HO_2C, HO_2C — SO_2 — CO_2H, CO_2H $\xrightarrow{(CH_3CO)_2O}$ — SO_2 —

40 **41**

Как диангидрид **41**, так и тетракарбоновая кислота **40** используются в реакциях взаимодействия с диаминами.

М. Другие тетракарбоновые кислоты и их диангидриды

В литературе описан ряд тетракарбоновых кислот и их диангидридов, которые не привлекли значительного внимания в качестве мономеров. В большинстве случаев получение этих соединений связано со слишком большими трудностями или затратами для их промышленного производства. Эти соединения, а также работы по их получению и, где это возможно, по синтезу полимеров на их основе указаны в табл. 10.2.

Таблица 10.2

ЛИТЕРАТУРА ПО ПОЛУЧЕНИЮ И ИСПОЛЬЗОВАНИЮ ДЛЯ СИНТЕЗА ПОЛИМЕРОВ ТЕТРАКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И ИХ ДИАНГИДРИДОВ

Диангидрид	Литература	
	по получению	по синтезу полимеров
1,2,5,6-Нафталинтетракарбоновой кислоты	70—72 [а]	49—55
2,2-*бис*-(3,4-Дикарбоксифенил)пропана	73	49—55
1,2,4,5-Нафталинтетракарбоновой кислоты	74	49, 50, 53—55
2,3,6,7-Тетрахлор-1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислоты	29, 75—77 [б]	53—55
1,8,9,10-Фенантрентетракарбоновой кислоты	78—80	53—55
2,2-*бис*-(2,3-Дикарбоксифенил)пропана		50, 52—55
1,1-*бис*-(2,3-Дикарбоксифенил)этана		50, 52—55
1,1-*бис*-(3,4-Дикарбоксифенил)этана		49, 50, 52—55
бис-(2,3-Дикарбоксифенил)метана		49, 50, 52—55
бис-(3,4-Дикарбоксифенил)метана		49, 50, 52—55
1,2,3,4-Бензолтетракарбоновой кислоты	81	49, 50, 53—55
2,2′,3,3′-Бензофенонтетракарбоновой кислоты		53—55
2,3,3′,4′-Бензофенонтетракарбоновой кислоты		53—55
2,3,5,6-Пиразинтетракарбоновой кислоты	82—84	49, 50, 53—55
2,3,4,5-Тиофентетракарбоновой кислоты	85—88	49, 50, 53—55
1,2,3,4-Циклопентантетракарбоновой кислоты	89—98	51, 99—101
2,3,5,5-Пирролидинтетракарбоновой кислоты	102—106 [в]	51
Этилентетракарбоновой кислоты	107	51
2,2-*бис*-(3,4-Дикарбоксифенил)гексафторпропана	108, 109 [г]	50
2,3,5,6-Пиридинтетракарбоновой кислоты	110—114 [д]	114
3,3′,4,4′-Азобензолтетракарбоновой кислоты	115	115
2,3,5,6-*п*-Бензохинонтетракарбоновой кислоты	116—118 [е]	
2,3,6,7-Антрацентетракарбоновой кислоты	121, 122	
1,2,3,4-Циклогексантетракарбоновой кислоты	93	

36—01030

Продолжение табл. 10.2

Диангидрид	Литература	
	по получению	по синтезу полимеров
1,2,3,4-Бутантетракарбоновой кислоты	126—131	
1,2,3,4-Циклобутантетракарбоновой кислоты	132—135 [ж]	
Кислота		
1,1,2,2-Циклопропантетракарбоновая кислота	119, 120 [з]	
2,3,4,5-Фурантетракарбоновая кислота	123, 125	

[а] Описаны алкилзамещенные производные.
[б] Сообщается о 2,6-дихлор- и 2,7-дихлорпроизводных.
[в] Работа [103] посвящена N-метил- и N-этилпроизводным.
[г] В работе [108] исследованы также дихлортетрафторпроизводные.
[д] 4-Фенилпроизводное описано в работах [112 и 114], а 4-метилпроизводное — в работах [113, 114].
[е] В работах [117, 118] рассмотрены производные гидрохинона.
[ж] В работе [132] рассмотрены алкилзамещенные производные.
[з] Работа [119] посвящена 3-метилпроизводному, а работа [120] — 3,3-диметильному производному.

Таблица 10.2а

НОВЫЕ РАБОТЫ ПО СИНТЕЗУ ДИАНГИДРИДОВ ТЕТРАКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И ПОЛИМЕРОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Диангидрид	Литература
2,3,5,6-Пиразинтетракарбоновой кислоты	186—188
1,4,5,8-Нафталинтетракарбоновой кислоты	189, 210
3,4,9,10-Перилентетракарбоновой кислоты	190
Пиромеллитовой кислоты	212, 223
1,2,5,6-*бис*-(α, β-Дикарбоксипиразин)антрахинона	203
4,4′-*бис*-(3,4-Дикарбоксифенокси)дифенила	207
4,4′-*бис*-(3,4-Дикарбоксифенокси)дифенилоксида	207

III. ТЕТРАКЕТОНЫ, ОКСИХИНОНЫ И ДИГЛИОКСАЛИ

Использование тетракетонов, оксихинонов и диглиоксалей в качестве тетрафункциональных мономеров в значительной степени ограничено стоимостью этих мономеров, трудностями, связанными с их получением, или обоими указанными факторами. Тем не менее в этой области были проведены интенсивные исследования, что определяется высокими термическими характеристиками получаемых на их основе полимеров.

В большинстве случаев тетракарбонильные или диоксидикарбонильные соединения используются для взаимодействия их с тетраминами, что приводит к образованию полихиноксалинов или полидигидрохиноксалинов соответственно. Типичными реакциями с участием указанных мономеров являются следующие:

O O O O + H_2N NH_2 H_2N NH_2 → N N N N

Работы, в которых рассмотрено получение мономеров такого типа, а также синтез полимеров на их основе, приведены в табл. 10.3.

Таблица 10.3

ЛИТЕРАТУРА ПО ПОЛУЧЕНИЮ ТЕТРАКЕТОНОВ, ОКСИХИНОНОВ И ДИГЛИОКСАЛЕЙ И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЮ ДЛЯ СИНТЕЗА ПОЛИМЕРОВ

Мономер	Литература	
	по получению	по синтезу полимеров
4,5,9,10-Пирентетракетон	29, 136	148
3,3,6,6-Тетраметил-1,2,4,5-циклогексантетракетон	137, 138	149
1,2,5,6-Тетракетоантрацен	139—141	148
2,4-Диокси-*п*-бензохинон	142	148, 150
2,5-Диокси-3,6-дихлор-*п*-бензохинон	142	148, 150
2,5-Диокси-3,6-дифтор-*п*-бензохинон	143	148
Дигидрат 1,4-диглиоксалилбензола	144	144
Дигидрат 1,3-диглиоксалилбензола	145	145
Дигидрат 4,4'-диглиоксалилдифенилсульфида	146	146
Дигидрат 4,4'-диглиоксалилдифенилсульфона	146	146
Дигидрат 4,4'-диглиоксалилдифенилоксида	145, 147	145, 147
4,4'-Дибензил	151	151
4,4'-Дибензилоксид	151	151

Таблица 10.3а

НОВЫЕ РАБОТЫ ПО СИНТЕЗУ ТЕТРАКЕТОНОВ И ДИГЛИОКСАЛЕЙ И ПОЛИМЕРОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Мономер	Литература
4,4'-Дибензил	191, 192, 197, 198
4,4'-Дибензилоксид	191, 192, 195—198
Дигидрат 1,4-диглиоксалилбензола	192, 193, 196
Дигидрат 4,4'-диглиоксалилдифенилоксида	192, 194, 195
Дигидрат 1,3-диглиоксалилбензола	193
5,5'-Диизатил	200
5,5'-Диизатиловый эфир	200
1,2,4,5-Бензолтетральдегид	208
N,N'-*бис*-(4-Бензилил)пиромеллитимид	201
4,4'-Дибензилсульфон	196

А. 4,5,9,10-Пирентетракетон

4,5,9,10-Пирентетракетон (**42**) получают из пирена по пятистадийному процессу; выход низкий [29, 136]. Раствор 100 г пирена в 500 мл N,N-диметилформамида озонируют восьмикратным избытком озона, получая лактон (**43**). Обработка **43** фенилгидразином приводит к α-оксифенилгидразину (**44**), который затем растворяют в $\sim$800 мл уксусной кислоты при кипении и прибавляют к полученному раствору 378 г $SnCl_2$ в 250 мл концентрированной HCl. Раствор кипятят в течение 2 ч, при этом он окрашивается в желтый цвет. После охлаждения в ледяной бане твердый солянокислый амин (**45**) отфильтровывают. Взвесь 10,4 г **45** в 1 л воды доводят до щелочной реакции, прибавляя к ней разбавленный водный раствор NaOH, а затем вводят разбавленную H_2SO_4 до образования взвеси белого гидросульфата амина. Последующее прикапывание 13 г раствора 50 г CrO_3 в 35 мл воды и 35 мл уксусной кислоты сопровождается образованием золотисто-желтого дикетона (**46**), который отделяют фильтрованием. Смесь 6 г пирен-4,5-хинона и 300 мл уксусной кислоты кипятят, а затем охлаждают до 90 °С, получая гомогенный раствор. К полученному раствору прикапывают раствор 15 г CrO_3 в 15 мл воды и кипятят раствор в течение 15 мин. После охлаждения золотисто-желтый 4,5,9,10-пирентетракетон отфильтровывают и промывают абсолютным этанолом. Выход продукта 6—15%, считая на пирен.

O_3 / ДМФ → **43** → ($C_6H_5NHNH_2$) → **44** ($NHNHC_6H_5$, OH) → ($SnCl_2$ / HCl) → **45** ($NH_2 \cdot HCl$, OH) → (CrO_3) → **46** → (CrO_3) → **42**

4,5,9,10-Пирентетракетон, очищенный перекристаллизацией из нитробензола, плавится при 264 °С; продукт устойчив к действию света и кислорода воздуха. Токсичность **42** специально не изучали, однако ядра пирена были обнаружены во многих канцерогенных веществах, что указывает на необходимость соблюдения предосторожности при работе с этим соединением. Работы, посвященные получению полихиноксалинов путем взаимодействия **42** с тетраминами, приведены в работе [148].

Б. 3,3,6,6-Тетраметил-1,2,4,5-циклогексантетракетон

Метилирование 5,5-диметилциклогександиона-1,3 приводит к образованию 2,2,5,5-тетраметилциклогександиона-1,3 (**47**) [137], который затем окисляют двуокисью селена до 3,3,6,6-тетраметил-1,2,4,5-циклогексантет-

ракетона (**48**) [138]. Светло-желтое соединение **48** после перекристаллизации из бензола плавится при 233—235 °С.

47 **48**

В. 1,2,5,6-Тетракетоантрацен

2,6-Диоксиантрацен (**49**) при обработке $ZnCl_2$ и $NaNO_2$ превращается в 1,2,5,6-тетракетоантрацен-1,5-диоксим (**50**). Восстановление **50** гидросульфитом натрия приводит к получению дихлоргидрата 1,5-диамино-2,6-диоксиантрацена (**51**) [139], который окисляется до 1,2,5,6-тетракетоантрацена (**52**) [140]. Тетракетон, окрашенный в темно-пурпурный цвет, очищают перекристаллизацией из диоксана; продукт плавится с разложением при 320 °С [140, 141]. Работа [148] посвящена взаимодействию **52** с тетраминами.

49 **50**

51 **52**

Г. 2,5-Диокси-*n*-бензохинон, 2,5-диокси-3,6-дихлор-*n*-бензохинон и 2,5-диокси-3,6-дифтор-*n*-бензохинон

Мономеры, содержащие остатки диоксихинона — 2,5-диокси-*n*-бензохинон (**53**) и 2,5-диокси-3,6-дихлор-*n*-бензохинон (**54**), выпускаются в промышленном масштабе. Окисление гидрохинона перекисью водорода в щелочной среде приводит к получению **53**, а обработка 2,3,5,6-тетрахлор-*n*-бензохинона гидроокисью натрия — к **54** [142].

53

$\xrightarrow{OH^-}$

54

Коммерческий 2,5-диокси-*п*-бензохинон — желто-коричневый порошок, разлагающийся при 210—215 °С. Его следует очищать сублимацией непосредственно перед проведением синтеза полимера. Коммерческий 2,5-диокси-3,6-дихлор-*п*-бензохинон возгоняется без плавления при 300 °С. Оба эти мономера являются раздражителями кожи и, как установлено в опытах на мышах, проявляют высокую токсичность при пероральном приеме. При работе с **53** и **54** следует соблюдать меры предосторожности во избежание контакта с пылью [142].

Обработка 2,3,5,6-тетрафтор-*п*-бензохинона гидроокисью натрия приводит к получению 2,5-диокси-3,6-дифтор-*п*-бензохинона (**55**), разлагающегося при 230 °С. Этот мономер также может быть очищен возгонкой.

$\xrightarrow{NaOH}$

55

Д. Дигидраты 1,4-диглиоксалилбензола и 1,3-диглиоксалилбензола

К раствору 22,2 г двуокиси селена в 100 мл диоксана и 4 мл воды, содержащей 3 капли концентрированной HCl, прибавляют 15 г коммерческого 1,4-диацетилбензола. Смесь кипятят в течение 4 ч; при этом высаживается металлический селен. Смесь фильтруют в горячем состоянии, фильтрат охлаждают и получают с выходом 80% желтый кристаллический продукт — сырой дигидрат 1,4-диглиоксалилбензола (**56**). Перекристаллизацией продукта из воды получают чистый **56**, плавящийся с разложением при 140—150 °С [144]. Дигидрат 1,3-изомера (**57**) получают по аналогичной методике из 1,3-диацетилбензола; **57** — желтый маслообразный продукт.

Взаимодействие **56** и **57** с тетраминами рассмотрено в работах [144] и [145] соответственно.

$\xrightarrow[\text{диоксан}]{SeO_2}$

56

57

Е. Дигидраты 4,4′-диглиоксалилдифенилсульфида и 4,4′-диглиоксалилдифенилсульфона

Ацетилирование дифенилсульфида приводит к получению 4,4′-диацетилдифенилсульфида (**58**). Если целевым продуктом является дигидрат 4,4′-диглиоксалилдифенилсульфона (**59**), **58** окисляют до 4,4′-диацетилдифенилсульфона (**60**) перекисью водорода. Окисление **58** и **60** двуокисью селена приводит к получению дигидрата 4,4′-диглиоксалилдифенилсульфида (**61**) и **59** соответственно [46]. Диглиоксалилы выделяют и хранят в виде дигидратов, которые более устойчивы, чем негидратированные продукты. Соединения **59** и **61** взаимодействуют с тетраминами с образованием полимеров [145, 147].

58

61

60

59

Ж. Дигидрат 4,4′-диглиоксалилдифенилоксида

Ацетилирование дифенилоксида приводит к образованию 4,4′-диацетилдифенилоксида (**62**). Окисление **62** двуокисью селена сопровождается образованием дигидрата 4,4′-диглиоксалилдифенилоксида (**63**) [146, 147]. Мономер **63** был использован в различных реакциях синтеза полимеров [151].

62

63

3. 4,4'-Дибензил и 4,4'-дибензилоксид

Обработка 4,4'-диглиоксалилдифенила и 4,4'-диглиоксалилдифенилоксида хлористым алюминием в бензоле приводит к получению дибензоинов **64** и **65**, при окислении которых образуются 4,4'-дибензил (**66**) и 4,4'-дибензилоксид (**67**). Взаимодействие **66** и **67** с тетраминами рассмотрено в работе [151].

$$HC(O)C(O)-C_6H_4-C_6H_4-C(O)C(O)H \xrightarrow[C_6H_6]{AlCl_3} H_5C_6-CH(OH)C(O)-C_6H_4-C_6H_4-C(O)CH(OH)-C_6H_5 \xrightarrow{(O)}$$

64

$$\rightarrow H_5C_6C(O)C(O)-C_6H_4-C_6H_4-C(O)C(O)C_6H_5$$

66

$$HC(O)C(O)-C_6H_4-O-C_6H_4-C(O)C(O)H \xrightarrow[C_6H_6]{AlCl_3} H_5C_6-CH(OH)C(O)-C_6H_4-O-C_6H_4-C(O)CH(OH)C_6H_5 \xrightarrow{(O)}$$

65

$$\rightarrow H_5C_6C(O)C(O)-C_6H_4-O-C_6H_4-C(O)C(O)C_6H_5$$

67

IV. ТЕТРАМИНЫ

Тетрамины используются в качестве сомономеров производных дикарбоновых кислот, тетракарбоновых кислот или их диангидридов, а также тетракарбонильных соединений; в результате этих реакций образуются полибензимидазолы, полиимидазопирролоны и полихиноксалины соответственно. Ниже приведены типичные примеры реакций синтеза таких полимеров:

$$(H_2N)_2C_6H_2(NH_2)_2 + H_5C_6OC(O)-C_6H_4-C(O)OC_6H_5 \rightarrow -C_6H_4-[\text{бисбензимидазол (N, N–H)}]-$$

$$(H_2N)_2C_6H_2(NH_2)_2 + [\text{пиромеллитовый диангидрид}] \rightarrow [\text{полиимидазопирролон}]$$

Лишь немногие тетрамины производятся в промышленном масштабе; большинство полимеров на основе тетраминов являются объектами лабораторных исследований и не выпускаются в промышленном масштабе.

А. 3,3′-Диаминобензидин

Смесь 182 г бензидина и 1500 мл уксусной кислоты нагревают до полного растворения и прибавляют к раствору 200 мл уксусного ангидрида. Взвесь перемешивают при кипении в течение 2 ч, а затем охлаждают до комнатной температуры. Твердый диацетилбензидин (**68**) отфильтровывают и промывают этанолом. 246 г **68** при энергичном перемешивании прибавляют к 1200 мл 90%-ной дымящей HNO_3, охлажденной до —10 °С. Раствор перемешивают в течение 30 мин, после чего дают подняться температуре до 0 °С и выливают смесь в 6 л тонкоизмельченного льда. Выделившийся диацетил-3,3′-динитробензидин (**69**) отфильтровывают и сушат. Сырой **69** суспендируют в 2,5 л 95%-ного этанола и нагревают до 60 °С, после чего прибавляют к суспензии раствор 200 г KOH в 300 мл воды. Смесь кипятят в течение 10 мин. После охлаждения твердый 3,3′-динитробензидин (**70**) отфильтровывают, промывают метанолом и сушат. К раствору 1200 г $SnCl_2$ в 2,5 л концентрированной HCl прибавляют 216 г **70** с такой скоростью, чтобы температура не превышала 60 °С. Взвесь перемешивают в течение еще 2 ч при 40 °С и охлаждают до 10 °С; образовавшийся твердый продукт отфильтровывают. Твердый тетрахлоргидрат 3,3′-диаминобензидина растворяют в 3 л воды и переосаждают путем прибавления 1,5 л концентрированной HCl.

Таблица 10.4

ЛИТЕРАТУРА ПО ПОЛУЧЕНИЮ ТЕТРАМИНОВ И ИСПОЛЬЗОВАНИЮ ИХ ДЛЯ СИНТЕЗА ПОЛИМЕРОВ

Мономер	Литература				
	по получению	по взаимодействию с			
		производными дикарбоновых кислот	диангидридами	тетракарбонильными соединениями	другими мономерами
3,3′-Диаминобензидин	152	152, 158, 169	6, 7, 57—59, 64, 65	144, 145, 148, 151	170, 171, 177
1,2,4,5-Тетраминобензол	158	152, 158	1, 6, 7, 57, 65	148, 149	172
1,3-Дифениламино-4,6-диаминобензол	161	161			
1,3-Диметиламино-4,6-диаминобензол	162	162			
3,3′,4,4′-Тетраминодифенилсульфид	146			146	
3,3′,4,4′-Тетраминодифенилсульфон	163			146	
3,3′,4,4′-Тетраминодифенилоксид	145, 166	166	7	145, 151	
1,4,5,8-Тетраминонафталин	7,167	167	7		
2,3,6,7-Тетраминодибензодиоксан	148			148, 149	

Таблица 10.4а

НОВЫЕ РАБОТЫ ПО СИНТЕЗУ ТЕТРАМИНОВ И ПОЛИМЕРОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Мономер	Литература
3,3′-Диаминобензидин	191, 192, 194, 199—203
3,3′,4,4′-Тетраминодифенилоксид	191, 192, 194, 199, 200
1,2,4,5-Тетраминобензол	193
3,3′4,4′-Тетраминодифенилсульфон	196
2,3,11,12-Тетраминодихиноксалил-[2,3-*e*,2′3′-*l*]-пирен	210
бис-(2,2-Аминометил)-1,3-диаминопропан	211
1,4-Диамино-1,4-диаминометилциклогексан	211
1,2,5,6-Тетраминоантрахинон	205, 212, 213
1,2,5,6-Тетраминонафталин	214
3,5-*бис*-(3-Амино-4-анилинофенил)-4-фенил-4Н-1,2,4-триазол	215
3,5-*бис*-[3-Амино-4-(4-феноксианилино)фенил]-4-фенил-4Н-1,2,4-триазол	215
3,3′,4,4′-Тетраминобензофенон	196

Эту процедуру повторяют до тех пор, пока не получают белый продукт, не содержащий солей олова, после этого его растворяют в 2 л воды и прибавляют к раствору 200 г NaOH в 1800 мл воды. Осадок отфильтровывают, промывают холодной водой и сушат. 3,3′-Диаминобензидин (**71**) может быть очищен возгонкой или перекристаллизацией из метанола. Суммарный выход **71** составляет 37%, т. пл. 178—179 °С [152].

Коммерческий 3,3′-диаминобензидин имеет т. пл. 178—179 °С [153, 154] и представляет собой светло-коричневое [153] или серое [154] кристаллическое вещество, темнеющее при выдерживании на свету или на воздухе. При хранении в темноте в среде азота диаминобензидин деструктируется за 90 дней при комнатной температуре менее чем на 1% [153]. Тетрахлоргидрат продукта, не плавящийся до 300 °С, является рыжевато-коричневым продуктом, темнеющим в присутствии воздуха [155]. Свободный амин характеризуется умеренной токсичностью (опыты на мышах) [154], тогда как тетрахлоргидрат продукта токсичен и, вероятно, канцерогенен [156]. Как свободный амин, так и тетрахлоргидрат были использованы в качестве сомономеров в реакциях с диангидридами, тетракарбоновыми кислотами и тетракарбонильными соединениями. Перечень работ, посвященных синтезу полимеров на основе тетраминов, приведен в табл. 10.4.

Б. 1,2,4,5-Тетраминобензол

Свободный амин, 1,2,4,5-тетраминобензол (**72**), может быть получен в лаборатории, а тетрахлоргидрат 1,2,4,5-тетраминобензола (**73**) является коммерческим продуктом. Нитрование *м*-дихлорбензола дает 1,5-динитро-2,4-дихлорбензол, который при обработке аммиаком превращается в 1,5-динитро-2,4-диаминобензол. Восстановление последнего с подкислением HCl приводит к получению тетрахлоргидрата 1,2,4,5-тетраминобензола [157]. При нейтрализации тетрахлоргидрата гидроокисью натрия выделяется свободный амин **72**, который может быть очищен перекристаллизацией или возгонкой [158].

$$\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_4 \xrightarrow{HNO_3} (\text{Cl})_2(\text{O}_2\text{N})_2\text{C}_6\text{H}_2 \xrightarrow{NH_3} (\text{H}_2\text{N})_2(\text{O}_2\text{N})_2\text{C}_6\text{H}_2 \xrightarrow[HCl]{H_2/Ni} (\text{H}_2\text{N})_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{NH}_2)_2\cdot 4HCl\ (\mathbf{73}) \xrightarrow{NaOH} (\text{H}_2\text{N})_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{NH}_2)_2\ (\mathbf{72})$$

Свободный амин плавится при 274—276 °С [158]; он чувствителен к действию света и воздуха. Коммерческий тетрахлоргидрат — кристаллическое вещество, имеющее белый, светло-голубой, розовый или бледно-лиловый цвет [159] и не плавящееся до 350 °С [157]. В ряде работ рассмотрено взаимодействие **72** и **73** с диангидридами и тетракетонами (см. табл. 10.4).

В. 1,3-Дифениламино-4,6-диаминобензол и 1,3-диметиламино-4,6-диаминобензол

При замене аммиака в ходе синтеза 1,2,4,5-тетраминобензола на анилин или метиламин в качестве конечных продуктов реакции образуются 1,3-дифениламино-4,6-диаминобензол (**74**) [152] и 1,3-диметиламино-4,6-

диаминобензол (75) [160]

Cl Cl; O_2N NO_2 $\xrightarrow{C_6H_5NH_2}$ H_5C_6HN NHC_6H_5; O_2N NO_2 $\xrightarrow{H_2/Ni}$

$\longrightarrow$ H_5C_6HN NHC_6H_5; H_2N NH_2

74

Cl Cl; O_2N NO_2 $\xrightarrow{CH_3NH_2}$ H_3CHN $NHCH_3$; O_2N NO_2 $\xrightarrow{H_2/Ni}$

$\longrightarrow$ H_3CHN $NHCH_3$; H_2N NH_2

75

Г. 3,3′,4,4′-Тетраминодифенилсульфид и 3,3′,4,4′-тетраминодифенилсульфон

Взаимодействие этилксантогената с *п*-хлорнитробензолом приводит к получению 4,4′-динитродифенилсульфида (**76**) [161], который при восстановлении $SnCl_2$ в среде HCl превращается в 4,4′-диаминодифенилсульфид (**77**) [162]. При ацетилировании **77** образуется 4,4′-диацетамидодифенилсульфид (**78**) [162]. На этой стадии сульфид **78** может быть окислен перекисью водорода до 4,4′-диацетамидодифенилсульфона (**79**) [163]. Последующие реакции одинаковы для синтеза производных дифенилсульфида и дифенилсульфона.

4,4′-Диацетамидодифенилсульфид(сульфон) нитруют, получая 3,3′-динитро-4,4′-диацетамидодифенилсульфид(сульфон) (**80** или **81**) [164], который при кипячении в HCl превращается в хлоргидрат 3,3′-динитро-4,4′-диаминодифенилсульфида [164] или 3,3′-динитро-4,4′-диаминодифенилсульфона [165] (**82** или **83**).

Восстановление нитрогрупп полученных соединений $SnCl_2$ в среде HCl и последующая нейтрализация продуктов реакций приводят к 3,3′,4,4′-тетраминодифенилсульфиду (**84**) [146] и 3,3′4,4′-тетраминодифенилсульфону (**85**) [163].

Оба продукта являются белыми кристаллическими веществами, плавящимися при 102,5—103 и 174—175,5 °C соответственно. Их следует хранить в темноте в инертной атмосфере. Тетрамины **84** и **85** были использованы для синтеза полихиноксалинов путем их взаимодействия с рядом

диглиоксалей (см. табл. 10.4).

$$O_2N{-}C_6H_4{-}Cl + KSC(S)OC_2H_5 \longrightarrow O_2N{-}C_6H_4{-}S{-}C_6H_4{-}NO_2 \ (\mathbf{76}) \xrightarrow[HCl]{SnCl_2}$$

$$\longrightarrow H_2N{-}C_6H_4{-}S{-}C_6H_4{-}NH_2 \ (\mathbf{77}) \xrightarrow{(CH_3CO)_2O}$$

$$\longrightarrow H_3CC(O)HN{-}C_6H_4{-}S{-}C_6H_4{-}NHC(O)CH_3 \ (\mathbf{78}) \xrightarrow{H_2O_2}$$

$$\longrightarrow H_2CC(O)HN{-}C_6H_4{-}S(\rightarrow O)_2{-}C_6H_4{-}NHC(O)CH_3 \ (\mathbf{79})$$

$$\mathbf{78} \xrightarrow{HNO_3} H_3CC(O)HN{-}C_6H_3(O_2N){-}S{-}C_6H_3(NO_2){-}NHC(O)CH_3 \ (\mathbf{80}) \xrightarrow{HCl}$$

$$\longrightarrow H_2N{-}C_6H_3(O_2N){-}S{-}C_6H_3(NO_2){-}NH_2 \ (\mathbf{82}) \xrightarrow[2)\ NaOH]{1)\ SnCl_2,\ HCl}$$

$$\longrightarrow H_2N{-}C_6H_3(H_2N){-}S{-}C_6H_3(NH_2){-}NH_2 \ (\mathbf{84})$$

$$\mathbf{79} \xrightarrow{HNO_3} H_3CC(O)HN{-}C_6H_3(O_2N){-}SO_2{-}C_6H_3(NO_2){-}NHC(O)CH_3 \ (\mathbf{81}) \xrightarrow{HCl}$$

$$\longrightarrow H_2N{-}C_6H_3(O_2N){-}SO_2{-}C_6H_3(NO_2){-}NH_2 \ (\mathbf{83}) \xrightarrow[2)\ NaOH]{1)\ SnCl_2,\ HCl}$$

$$\longrightarrow H_2N{-}C_6H_3(H_2N){-}SO_2{-}C_6H_3(NH_2){-}NH_2 \ (\mathbf{85})$$

Д. 3,3',4,4'-Тетраминодифенилоксид

Ацетилирование 4,4'-диаминодифенилоксида приводит к получению 4,4'-диацетамидодифенилоксида (**86**) [166]. Нитрование **86** дает 3,3'-динитро-4,4'-диацетамидодифенилоксид (**87**), который при перемешивании с метанольным раствором КОН превращается в 3,3'-динитро-4,4'-диаминодифенилоксид (**88**). В результате восстановления **88** $SnCl_2$ в среде HCl с последующей нейтрализацией образуется 3,3',4,4'-тетраминодифенилоксид (**89**) [146, 166].

$H_2N-C_6H_4-O-C_6H_4-NH_2 \xrightarrow{(CH_3CO)_2O}$

$\longrightarrow H_3CC(O)HN-C_6H_4-O-C_6H_4-NHC(O)CH_3 \xrightarrow{HNO_3}$

86

$\longrightarrow H_3CC(O)HN-C_6H_3(NO_2)-O-C_6H_3(NO_2)-NHC(O)CH_3 \xrightarrow{KOH}$

87

$\longrightarrow H_2N-C_6H_3(NO_2)-O-C_6H_3(NO_2)-NH_2 \xrightarrow[HCl]{SnCl_2}$

88

$\longrightarrow (H_2N)_2C_6H_3-O-C_6H_3(NH_2)_2$

89

Е. 1,4,5,8-Тетраминонафталин

Неустойчивый 1,4,5,8-тетраминонафталин (**90**) образуется in situ при восстановлении 1,4,5,8-тетранитронафталина [7, 167]. Взаимодействие **90** с производными дикарбоновых кислот и диангидридами тетракарбоновых кислот осуществляется без выделения **90** из реакционной смеси.

$C_{10}H_4(NO_2)_4 \xrightarrow{H_2/Ni} C_{10}H_4(NH_2)_4$

90

Ж. 2,3,6,7-Тетраминодибензодиоксан

Тетрахлоргидрат 2,3,6,7-тетраминодибензодиоксана (**91**) [148] получается каталитическим восстановлением 2,3,6,7-тетранитродибензодиоксана [168]. Очищают его путем последовательного высаживания из воды при добавлении концентрированной HCl. Светло-розовый тетрахлоргидрат следует хранить без доступа света в среде азота. Осуществлено взаимодействие **91** с ароматическими и алифатическими тетракетонами.

O_2N, O, NO_2, O_2N, O, NO_2 —(H_2/Ni)→ $HCl \cdot H_2N$, O, $NH_2 \cdot HCl$, $HCl \cdot H_2N$, O, $NH_2 \cdot HCl$

91

V. ДРУГИЕ ТЕТРАФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МОНОМЕРЫ

В литературе имеются сообщения о некоторых тетрафункциональных мономерах, не входящих ни в один из основных классов, обсужденных в разд. II—IV. К этим мономерам относятся дизамещенные диамины, содержащие такие заместители, как гидроксильные и феноксильные группы или галогены. Поскольку общие примеры синтеза полимеров из этих соединений отсутствуют, примеры синтеза полимеров включены в раздел, посвященный каждому отдельному мономеру. Данные о синтезе этих мономеров и использовании их для получения полимеров суммированы в табл. 10.5.

Таблица 10.5

ЛИТЕРАТУРА ПО ПОЛУЧЕНИЮ ДРУГИХ ТЕТРАФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МОНОМЕРОВ И ПОЛИМЕРОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Мономер	Литература	
	по получению	по синтезу полимеров
6,7-Диамино-2,3-дифеноксихиноксалин	173, 174	172
6,7-Диамино-2,3-диоксихиноксалин	173, 174	172
2,2′,3,3′-Тетраокси-6,6′-бисхиноксалин	171, 172	171
2,2′,3,3′-Тетрахлор-6,6′-бисхиноксалин	171, 172	—
2,2′3,3′-Тетрафенокси-6,6′-бисхиноксалин	171, 172	171
2,3,6,7-Тетраокси-1,4,5,8-тетразоантрацен	171, 172	171, 172
2,3,6,7-Тетрахлор-1,4,5,8-тетразоантрацен	171, 172	172
2,3,6,7-Тетрафенокси-1,4,5,8-тетразоантрацен	171, 172	171, 172
Дихлоргидрат 4,6-диаминорезорцина	176	150
Дихлоргидрат 3,3′-димеркаптобензидина	178	179—181
1,4-*бис*-(Бромацетил)бензол	182, 183	182, 183
4,4′-*бис*-(Бромацетил)дифенил	183	183
4,4′-*бис*-(Бромацетил)дифенилоксид	183	183
4,4′-*бис*-(Бромацетил)дифенилметан	183	183
4,4′-*бис*-(Бромацетил)-1,6-дифенилгексан	183	183
4,4′-Диамино-3,3′-дифенилдикарбоновая кислота		184, 185
3,3′-Диоксибензидин	179	179, 229
3,3′-Диамино-4,4′-диоксидифенил	229	229

Таблица 10.5а

НОВЫЕ РАБОТЫ ПО СИНТЕЗУ ДРУГИХ МОНОМЕРОВ И ПОЛИМЕРОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Мономер	Литература
Моногидрат дихлоргидрата 6,7-диамино-2,3-диоксихиноксалина	204
2,2'3,3'-Тетрахлор-6,6'-бисхиноксалин	205, 206
2,3,6,7-Тетрахлор-1,4,5,8-тетразоантрацен	205, 206
3,3'-Димеркаптобензидин	202, 216, 217
4,4'-Диамино-3,3'-дифенилдикарбоновая кислота	218—221
1,4-*бис*-(Бромацетил)бензол	230
4,4'-*бис*-(Бромацетил)дифенил	230
4,4'-*бис*-(Бромацетил)дифенилоксид	230
5,5'-*бис*-(2-Аминобензамид)	224
5,5'-Метилен-*бис*-(2-аминобензамид)	223—224
2,2',3,3'-Тетрахлор-6,6'-дихиноксалилоксид	225
1,2,4,5-Тетрацианбензол	199
4,6-Диаминоизофталальдегид	226
2,5-Диаминобензохинон	227, 228
Диимид 2,5-диаминобензохинона	227, 228
2,5-Диаминогидрохинон	227, 228
4,4'-*бис*-(4-карбокси-3-аминофенокси)дифенилсульфон	215
3,3',4,4'-Тетраоксидифенил	206
1,2,4,5-Тетраоксибензол	206
2,3,5,6-Тетраокси-*п*-бензохинон	206
2,3,6,7-Тетраокситиантрен	206
1,2,5,6-Тетраоксиантрахинон	206

А. 6,7-Диамино-2,3-дифеноксихиноксалин и гидрат дихлоргидрата 6,7-диамино-2,3-диоксихиноксалина

6,7-Диамино-2,3-дифеноксихиноксалин (**92**) и гидрат дихлоргидрата 6,7-диамино-2,3-диоксихиноксалина (**93**) выпускаются в промышленном масштабе. В лабораторных масштабах **93** получают конденсацией *о*-фенилендиамина с щавелевой кислотой, приводящей к образованию 2,3-диоксихиноксалина (**94**), нитрованием которого синтезируют 6,7-динитро-2,3-диоксихиноксалин (**95**). Восстановление **95** хлористым оловом(II) в соляной кислоте дает гидрат дихлоргидрата 6,7-диамино-2,3-диоксихиноксалина (**93**) [173, 174]. Дифеноксильный мономер **92** получают взаимодействием **95** с пятихлористым фосфором с последующей обработкой промежуточно образующегося 6,7-динитро-2,3-дихлорхиноксалина (**96**) фенолом до 6,7-динитро-2,3-дифеноксихиноксалина (**97**). Каталитическое восстановление **97** дает 6,7-диамино-2,3-дифеноксихиноксалин (**92**) [173, 174].

→ 97 $\xrightarrow{H_2/Pt}$ 92

95 $\xrightarrow[HCl]{SnCl_2}$ 93 $\cdot 2HCl \cdot H_2O$

Феноксипроизводное 92 — твердое вещество светло-желто-коричневого цвета (т. пл. 208—210 °С), устойчивое при хранении в течение нескольких месяцев. Диоксипроизводное 93 также окрашено в светло-желто-коричневый цвет; оно не плавится ниже 300 °С и может длительно храниться в среде азота [175]. Как 92, так и 93 вступают в реакции гомополиконденсации, образуя лестничный полихиноксалин (98) [172]

92 или 93 → 98

Б. Тетраокси-, тетрахлор- и тетрафеноксипроизводные [2,2',3,3'-тетразамещенного 6,6'-бисхиноксалина и 2,3,6,7-тетразамещенного 1,4,5,8-тетразоантрацена

Обработка 3,3'-диаминобензидина и 1,2,4,5-тетраминобензола щавелевой кислотой приводит к получению 2,2',3,3'-тетраокси-6,6'-бисхиноксалина (99) и 2,3,6,7-тетраокси-1,4,5,8-тетразоантрацена (100) соответственно. Взаимодействие 99 с пятихлористым фосфором сопровождается образованием 2,2'3,3'-тетрахлор-6,6'-бисхиноксалина (101), а взаимодействие 100 с треххлористой сурьмой и хлорокисью фосфора дает 2,3,6,7-тетрахлор-1,4,5,8-тетразоантрацен (102). В результате обработки 101 и 102 фенолом образуются 2,2'3,3'-тетрафенокси-6,6'-бисхиноксалин (103) и 2,3,6,7-тетрафенокси-1,4,5,8-тетразоантрацен (104) соответственно [171, 172].

3,3'-диаминобензидин + $(CO_2H)_2$ → 99 $\xrightarrow{PCl_5}$

$\xrightarrow{C_6H_5OH}$ 101

→ 103

H_2N, NH_2 + CO_2H–CO_2H → 100 $\xrightarrow[SbCl_3]{POCl_3}$

→ 102 $\xrightarrow{C_6H_5OH}$ 104

Взаимодействие **99** или **103**, а также **100** или **104** с 3,3′-диаминобензидином сопровождается образованием полихиноксалинов **105** и **106** соответственно [171]. При взаимодействии **100**, **102** или **104** с 1,2,4,5-тетраминобензолом образуется лестничный полихиноксалин (**107**) [172].

99 или **103** + → **105**

100 или **104** + → **106**

100, **102** или **104** + → **107**

В. Дихлоргидрат 4,6-диаминорезорцина

Дихлоргидрат 4,6-диамииорезорцина (**108**) получают из резорцина через его диацетат (**109**), при нитровании которого образуется 4,6-динитрорезорции (**110**). Восстановлеиие **110** оловом и соляной кислотой дает дихлоргидрат 4,6-диамииорезорцина (**108**) [176]

$$\text{HO-C}_6\text{H}_4\text{-OH} \xrightarrow{(CH_3CO)_2O} \underset{\mathbf{109}}{H_3CCO(=O)O\text{-C}_6\text{H}_4\text{-OC(=O)CH}_3} \xrightarrow{HNO_3}$$

$$\rightarrow \underset{\mathbf{110}}{(HO)_2C_6H_2(NO_2)_2} \xrightarrow[HCl]{Sn} \underset{\mathbf{108}}{(HO)_2C_6H_2(NH_2)_2 \cdot 2HCl}$$

Дихлоргидрат, окрашениый в светло-фиолетовый цвет и разлагающийся при 231 °C, может храниться под азотом. Взаимодействием **108** с диоксихинонами получают лестиичиые полифеиоксазины типа **111** [150]

$$\mathbf{108} + \text{2,5-дигидрокси-1,4-бензохинон} \rightarrow \mathbf{111}$$

Г. 3,3′-Димеркаптобензидин

Этот диаминодитиол получается тиоциаиированием бензидина [178]. Поскольку данный мономер очень чувствителеи к действию воздуха, предпочитают храиить и использовать его в виде соли, дихлоргидрата 3,3′-димеркаптобеизидииа (**112**). При взаимодействии **112** с производными дикарбоновых кислот образуются полибеизтиазолы (**113**) [179—181]

$$H_2N\text{-}C_6H_4\text{-}C_6H_4\text{-}NH_2 + ClSCN \longrightarrow H_2N(NCS)C_6H_3\text{-}C_6H_3(SCN)NH_2$$

$$\xrightarrow{\text{гидролиз}} \underset{\mathbf{112}}{H_2N(HS)C_6H_3\text{-}C_6H_3(SH)NH_2}$$

$$\mathbf{112} + C_6H_5OC(=O)\text{-}C_6H_4\text{-}C(=O)\text{-}OC_6H_5 \longrightarrow \underset{\mathbf{113}}{[\text{-}C_6H_4\text{-бензтиазол-бензтиазол-}]}$$

Д. 1,4-*бис*-(Бромацетил)бензол

Наряду с 1,4-*бис*-(бромацетил)бензолом (**114**) [182] получен ряд других мономеров такого типа [183]. Поликонденсацией этих соединений с дитиоамидами синтезированы политиазолы (**115**)

114

115

Е. 4,4'-Диамино-3,3'-дифенилдикарбоновая кислота

Описано использование 4,4'-диамино-3,3'-дифенилдикарбоновой кислоты (**116**) для получения полимеров без рассмотрения ее получения и очистки *. Взаимодействием **116** с диизоцианатами получают полихиназолиндионы (**117**) [184], а взаимодействием ее с дихлорангидридами кислот — полибензоксазиноны (**118**) [185].

117

116

118

При взаимодействии производного этого соединения (**119**) с диаминами образуются полихиназолоны (**120**) [222]

119

120

* Синтез и очистка 4,4'-диамино-3,3'-дифенилдикарбоновой кислоты рассмотрены в книге Фирц-Давида и Бланже [20].

Ж. 3,3′-Диоксибензидин и 3,3′-диамино-4,4′диоксидифенил

При взаимодействии диоксидиаминов, 3,3′-диоксибензидина (**121**) и его изомера с производными дикарбоновых кислот образуются полибензоксазолы (**122**) [179, 229]

121

122

ДОПОЛНЕНИЕ К РУССКОМУ ИЗДАНИЮ

ТЕТРАФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МОНОМЕРЫ: ПРЕПАРАТИВНЫЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА И НОВЫЕ ПРЕДСТАВИТЕЛИ

В дополнении рассмотрены некоторые не вошедшие в книгу методы синтеза наиболее интересных тетрафункциональных мономеров и ряд новых представителей этого класса соединений.

А. Диангидриды тетракарбоновых кислот

1. ДИАНГИДРИД ПИРОМЕЛЛИТОВОЙ КИСЛОТЫ

Пиромеллитовый диангидрид получают в лабораторных условиях со значительно большими выходами путем окисления псевдокумола по видоизмененному [231] методу Миллса [232] и Клара [233] в соответствии со схемой

$\xrightarrow[AlCl_3]{CH_3COCl}$ $\xrightarrow{NaOBr}$ $\xrightarrow{KMnO_4}$ $\xrightarrow{\Delta}$

В 2,5-литровую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, загружают 175,5 г безводного $AlCl_3$, 100 мл ацетилхлорида и 1125 мл CCl_4. К реакционной смеси, охлаждаемой ледяной водой, по каплям прибавляют раствор 150 г псевдокумола в 225 мл CCl_4. Для завершения реакции смесь оставляют на ночь. Затем к содержимому колбы при работающей мешалке (температура 20 °С) прибавляют порциями 10%-ный раствор соляной кислоты до окончательного разложения комплекса. Полученный продукт промывают водой, отделяют, сушат над прокаленным сульфатом магния. Остаток после удаления растворителя перегоняют в вакууме при 117,5 °С/8 мм рт. ст. Выход ацетилпсевдокумола — 183 г (90% теоретического).

80 г перегнанного ацетилпсевдокумола помещают в трехгорлую колбу с эффективно работающей мешалкой и обратным холодильником. Окисление проводят гипобромитом натрия (4 н. раствор: 160 г NaOH, 1000 мл H_2O и 70,0 мл Br_2) при 100 °С до исчезновения маслянистого слоя, что обычно занимает 1,5—2,5 ч. По окончании окисления отделяют щелочной слой от бромоформа (и четырехбромистого углерода). Избыток активного брома нейтрализуют бисульфитом натрия; при подкислении щелочного раствора концентрированной соляной кислотой выпадает дуриловая кислота в виде белой творожистой массы. Полученную кислоту отфильтровывают, промывают холодной водой и сушат при 80 °С; выход кислоты (неочищенной) — количественный, т. пл. 149,5 °С (перекристаллизация из C_6H_6).

Для окисления дуриловой кислоты щелочным раствором перманганата калия используется открытый эмалированный реактор, снабженный эффективной мешалкой. 50 г дуриловой кислоты при нагревании растворяют в 240 мл 1,5 н. раствора NaOH, затем при выключенном обогреве осторожно вводят небольшими порциями твердый $KMnO_4$ (из расчета 400 г $KMnO_4$ на 50 г дуриловой кислоты). Перед добавлением новой порции парманганата проверяют, полностью ли израсходована предыдущая его порция. При прибавлении приблизительно половины всего количества перманганата наблюдается бурная экзотермическая реакция, поэтому нет необходимости в дополнительном нагреве, в конце же окисления реакционную смесь нагревают примерно до 80—90 °С, добавляя через определенные промежутки времени небольшие количества воды. Весь процесс окисления занимает 10—12 ч. Избыток перманганата удаляют разложением со спиртом. Жидкий продукт реакции отфильтровывают, двуокись марганца тщательно промывают на фильтре горячей водой. Из упаренного до 350—400 мл фильтрата высаживают концентрированной соляной кислотой монокалиевую (мононатриевую) соль пиромеллитовой кислоты. Для выделения пиромеллитовой кислоты указанную соль растворяют при кипячении в 17,5%-ной соляной кислоте; при охлаждении раствора выпадает чистая пиромеллитовая кислота, т. пл. 270—271 °С (по литературным данным [193], 275 °С), кислотное число 647 мг NaOH/г (по расчету кислотное число 629 мг NaOH/г). Выход пиромеллитовой кислоты 40 г (52% теоретического). Таким образом, из 150 г псевдокумола получается 145—150 г пиромеллитовой кислоты.

Для получения пиромеллитового диангидрида пиромеллитовую кислоту прогревают в вакууме ~1 мм рт. ст. при 225—240 °С с одновременной возгонкой образующегося диангидрида. Для очистки диангидрид возгоняют повторно в тех же условиях через силикагель. Возогнанный диангидрид плавился при 286—287 °С.

2. ДИАНГИДРИД 1,4,5,8-НАФТАЛИНТЕТРАКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Ниже приведена методика синтеза диангидрида **19** двухстадийным способом окисления хлорированного пирена смесью олеума с азотной кислотой [20]

$\xrightarrow{Cl_2}$ $\xrightarrow{\text{олеум}}$ $\xrightarrow{HNO_3}$ $\xrightarrow{110\ °C}$

В защищенной от доступа влаги трехгорлой колбе, снабженной мешалкой, термометром и обратным холодильником, растворяют при нагревании до 130 °С 101 г пирена в 1500 г сухого трихлорбензола (или *о*-дихлорбензола). При энергичном перемешивании через раствор пропускают ток сухого хлора до привеса 65 г. В конце реакции выделяется тетрахлорпирен и жидкость превращается в густую массу. Конец хлорирования можно также определить по температуре плавления выделившегося хлорпирена; хлорирование можно считать оконченным, если продукт плавится при 355 °С. Реакционную смесь охлаждают, отфильтровывают, выделившиеся кристаллы промывают небольшим количеством бензола и сушат в паровом сушильном шкафу. Выход неочищенного хлорпирена 130 г. Чистый 3,5,8,10-тетрахлорпирен в виде бесцветных игл (т. пл. 368 °С) можно получить перекристаллизацией из большого количества нитробензола.

В трехгорлой колбе, снабженной капельной воронкой, термометром и хлоркальциевой трубкой, размешивают 130 г полученного продукта хлорирования с 2400 г 20%-ного олеума; смесь нагревают в течение 1 ч при 100 °С, охлаждают до 70 °С и при этой температуре прибавляют 1300 г концентрированной серной кислоты. Затем смесь снова нагревают до 120 °С и выдерживают при этой температуре в течение 0,5 ч. Красно-коричневую жидкость охлаждают до 70 °С и в течение 1 ч прикапывают к ней 260 г азотной кислоты (уд. вес 1,52). Температура при этом повышается от 70 до 130 °С и выделяются окислы азота. По окончании реакции смесь нагревают до 160 °С, причем раствор заметно светлеет. Смесь охлаждают, выливают в 10 л воды (*сильное выделение окислов азота*!) и оставляют на ночь. На следующий день отфильтровывают выделившийся желтоватый продукт, промывают водой, а затем вносят в 1 л 2 н. раствора соды; почти весь осадок растворяется. Коричневато-желтый раствор непродолжительно кипятят с активированным углем и фильтруют. При подкислении фильтрата концентрированной соляной кислотой выделяется чистая белая 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновая кислота, которая после сушки в течение 3 ч при 110 °С превращается в диангидрид. Выход 60—70 г, т. е. 45—52% теоретического (считая на пирен).

3. ДИАНГИДРИД 3′,3″,4′,4″-ДИФЕНИЛФТАЛИДТЕТРАКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Диангидрид синтезировали по схеме [235, 236]

$$(H_3C)_2C_6H_3-C(C_6H_4COO)-C_6H_3(CH_3)_2 \xrightarrow[\text{пиридин/вода}]{KMnO_4} (HOOC)_2C_6H_3-C(C_6H_4COO)-C_6H_3(COOH)_2 \xrightarrow{220\ C^\circ}$$

$$\rightarrow O(OC)_2C_6H_3-C(C_6H_4COO)-C_6H_3(CO)_2O$$

В трехгорлую колбу емкостью 2 л, снабженную мешалкой, термометром и обратным холодильником, загружают 28 г ди-*о*-ксилилфталида [195], 600 мл пиридина и 750 мл воды. Смесь нагревают при перемешивании до

85 °С. После полного растворения ди-*о*-ксилилфталида к раствору при 85 °С добавляют 200 г $KMnO_4$ порциями по 20—25 г в течение 7—8 ч, причем каждую следующую порцию $KMnO_4$ прибавляют после того, как израсходуется предыдущая. Затем реакционную смесь охлаждают до 75 °С и отфильтровывают двуокись марганца (MnO_2), которую промывают на фильтре один раз горячим пиридином и три раза горячей водой. Фильтрат и промывные воды объединяют и загружают в колбу для окисления. Затем нагревают раствор до 85 °С и продолжают окисление, для чего добавляют порциями еще 120 г $KMnO_4$. Если последняя порция не «раскисляется», то смесь охлаждают до 75 °С и добавляют небольшое количество этилового спирта. После этого горячий раствор отфильтровывают от MnO_2 и промывают на фильтре горячей водой. Раствор и промывные воды объединяют и упаривают в вакууме до 300—400 мл. К упаренному раствору, охлажденному до 5 °С, добавляют концентрированную соляную кислоту (75 мл). При этом отделяется белая липкая масса, которую кипятят в разбавленной соляной кислоте. При охлаждении из раствора выпадают кристаллы тетракарбоновой кислоты. Их отфильтровывают, промывают водой и сушат в вакуум-шкафу при 100 °С. Выход кислоты 13,5 г (70% теоретического). Для получения ангидрида кислоту прогревают при постепенном повышении температуры от 20 до 200 °С с выдерживанием при 220 °С в течение 4 ч. Продукт очищают перекристаллизацией из анизола с последующей возгонкой в вакууме при 250 °С/$2\cdot10^{-3}$ — → $5\cdot10^{-3}$ мм рт. ст.; т. пл. продукта 260,5—261,5 °С.

Литература по получению и использованию для синтеза полимеров различных тетракарбоновых кислот и их диангидридов приведена в ряде монографий [237—240] и обзоров [241, 242].

Б. Тетракетоны

Тетракетоны, рассмотренные в разд. III этой главы, и ряд других соединений такого типа чаще получают взаимодействием ароматических углеводородов с хлорангидридами фенилуксусной или фенилендиуксусных кислот и окислением образующихся *бис*-дезоксибензоинов в соответствующие дибензилы двуокисью селена [198, 243].

Изомерные ди(фенилглиоксалил)бензолы были получены с хорошими выходами в результате следующего ряда реакций [198]:

$$HOOCCH_2-C_6H_4-CH_2COOH \xrightarrow{SOCl_2} ClOCCH_2-C_6H_4-CH_2COCl \xrightarrow[AlCl_3]{C_6H_6}$$

$$\longrightarrow C_6H_5COCH_2-C_6H_4-CH_2COC_6H_5 \xrightarrow{(O)} C_6H_5COCO-C_6H_4-COCOC_6H_5$$

Дибензилы общей формулы

$$C_6H_5-\underset{O}{\underset{\|}{C}}-\underset{O}{\underset{\|}{C}}-C_6H_4-X-C_6H_4-\underset{O}{\underset{\|}{C}}-\underset{O}{\underset{\|}{C}}-C_6H_5$$

$$(X = -CH_2-,\ -O-,\ -S-)$$

синтезируют по схеме [243]

$$C_6H_5-X-C_6H_5 + 2ClCOCH_2-C_6H_5 \xrightarrow{AlCl_3}$$

$$\longrightarrow C_6H_5-CH_2-\underset{O}{\underset{\|}{C}}-C_6H_4-X-C_6H_4-\underset{O}{\underset{\|}{C}}-CH_2-C_6H_5 \xrightarrow{(O)}$$

$$\longrightarrow C_6H_5-\underset{O}{\underset{\|}{C}}-\underset{O}{\underset{\|}{C}}-C_6H_4-X-C_6H_4-\underset{O}{\underset{\|}{C}}-\underset{O}{\underset{\|}{C}}-C_6H_5$$

1. 1,4-ДИ(ФЕНИЛГЛИОКСАЛИЛ)БЕНЗОЛ

Смесь 200 г (1 моль) *п*-фенилендиуксусной кислоты, 453 г (3,8 моля) тионилхлорида и 1 мл диметилформамида кипятят в течение 18 ч при 75 °С, получая прозрачный красно-коричневый раствор. Избыток тионилхлорида удаляют в вакууме при 70 °С. Оставшийся светло-желтый кристаллический продукт размешивают в 300 мл гексана, а затем отфильтровывают. Светло-желтый твердый продукт сушат при 40 °С в вакууме, получая 205 г (выход 90%) продукта, т. пл. 70—71 °С.

Раствор 200 г (0,87 моля) хлорангидрида *п*-фенилендиуксусной кислоты в 400 мл сухого гексана медленно прибавляют к взвеси 250 г (1,9 моля) безводного $AlCl_3$ в 500 мл сухого бензола; прибавление заканчивают через 4 ч. Содержимое колбы нагревают при 50—52 °С в течение 24 ч. Образующийся темно-коричневый раствор охлаждают и выливают в смесь ~1,3 кг измельченного льда и 400 г концентрированной соляной кислоты. Образовавшийся зеленоватый осадок промывают водой, отфильтровывают и перекристаллизовывают из 5 л хлороформа. Выход продукта 225 г (78%); т. пл. 203—205 °С.

Смесь 88 г (0,29 моля) 1,4-ди(фенилацетил)бензола, 82 г (0,74 моля) двуокиси селена и 600 мл уксусного ангидрида кипятят в течение 5 ч. Образовавшийся красноватый раствор фильтруют в горячем состоянии и к охлажденному фильтрату медленно прибавляют 600 мл воды. Продукт, выкристаллизовавшийся при стоянии, отфильтровывают, промывают 10%-ным раствором карбоната натрия, а затем водой. В результате двукратной перекристаллизации из этанола получают 43,5 г (44%) чистого продукта; т. пл. 122—124 °С.

2. 1,3-ДИ(ФЕНИЛГЛИОКСАЛИЛ)БЕНЗОЛ

200 г (1,0 моль) *м*-фенилендиуксусной кислоты кипятят в течение 24 ч в 500 г (4,5 моля) тионилхлорида, содержащего 1 мл диметилформамида. Избыток тионилхлорида удаляют отгонкой в вакууме, а полученное в количестве 230 г темное маслянистое вещество вводят в дальнейшую реакцию без предварительной очистки.

К взвеси 340 г (2,5 моля) $AlCl_3$ в 600 мл сухого бензола прикапывают раствор полученного темного масла в 500 мл сухого бензола; прибавление завершают через 4,5 ч. Содержимое колбы нагревают при перемешивании в течение 18 ч при 48—53 °С. Образовавшийся темный раствор медленно выливают в смесь ~1,3 кг измельченного льда и 500 мл концентрированной соляной кислоты. Темно-коричневый бензольный слой экстрагируют в делительной воронке, дважды промывают 10%-ным раствором карбоната натрия, затем трижды — водой и сушат над сульфатом кальция. После упаривания бензола получают темно-коричневое маслянистое вещество, затвердевающее после добавления к нему 1 л петролейного эфира. Однократная перекристаллизация из этилацетата и двукратная из этанола позволяет получить 98 г (30,6%) 1,3-ди(фенилацетил)бензола; т. пл. 90,5—91 °С.

К раствору 62,8 г (0,2 моля) 1,3-ди(фенилацетил)бензола в 1 л этанола прибавляют 106,8 г (0,6 моля) *п*-нитрозодиэтиланилина и нагревают смесь в течение 5 ч. Раствор упаривают в вакууме, затем прибавляют к остатку 600 мл смеси воды с соляной кислотой (1 : 1) и кипятят смесь в течение 0,5 ч. Образующееся темно-коричневое маслянистое вещество отделяют и трижды перекристаллизовывают из 700 мл этанола, получая 37,0 г (53%) чистого продукта; т. пл. 98—99,5 °С.

3. 4,4'-ДИ(ФЕНИЛГЛИОКСАЛИЛ)ДИФЕНИЛМЕТАН

К перемешиваемой смеси 32 г (0,24 моля) безводного $AlCl_3$ и 100 мл CS_2, охлажденной на ледяной бане, в течение 1 ч прибавляют смесь 16,8 г (16,0 мл, 0,10 моля) дифенилметана и 37,1 г (32,0 мл, 0,24 моля) фенилацетилхлорида. Реакционную смесь выдерживают в течение 1 ч при комнатной температуре, а затем кипятят в течение 1,5 ч до полного удаления выделяющегося хлористого водорода. После охлаждения и выливания продукта в смесь 100 г льда и 50 г соляной кислоты выделяется желтоватый продукт. CS_2 отгоняют с водяным паром, а образующийся твердый продукт извлекают 300 мл бензола. Упаривание до объема 50 мл дает 45,5 г желто-оранжевого твердого продукта, перекристаллизация которого из бензола приводит к получению 26,0 г неочищенного оранжевого продукта. Хроматографирование продукта из 200 мл метиленхлорида на кислой окиси алюминия фирмы Woelm привело к получению бесцветной полосы, из которой продукт собирали в элюенте. Элюат упаривают до объема 50 мл, прибавляют к нему 25 мл бензола и охлаждают, получая 11,5 г (0,028 моля, 28%) белого твердого продукта, плавящегося при 144—145 °С. Последующее элюирование чистым хлороформом привело к получению 10 г светло-оранжевого продукта, плавящегося при 117—120 °С. Хроматографирование этой фракции из метиленхлорида дает 8,0 г чистого продукта. Общий выход продукта 19,5 г (0,0482 моля, 48,2%); т. пл. 144—145 °С.

К 4,04 г (10,0 ммолей) 4,4'-ди(фенилацетил)дифенилметана в 50 мл абсолютного этанола прибавляют 5,3 г (30,0 молей) *п*-нитрозодиэтиланилина (т. пл. 85—86 °С) и смесь кипятят в течение 5 ч. Затем этанол отгоняют и прибавляют 30 мл разбавленной (1 : 1) соляной кислоты. Смесь кипятят в течение 30 мин, прибавляют к ней еще одну порцию (30 мл) разбавленной кислоты и продолжают кипячение еще 30 мин. Раствор охлаждают, отфильтровывают и промывают твердый продукт двумя порциями по 50 мл холодного абсолютного этанола, получая 3,6—3,9 г неочищенного желто-белого продукта. Полученное вещество переносят в 65 мл ацетона и хроматографируют его на кислой окиси алюминия фирмы Woelm, используя ацетон в качестве элюента. Элюат упаривают почти досуха, прибавляют 30 мл абсолютного этанола, нагревают в течение 5 мин, а затем охлаждают, получая 3,0—3,3 г (6,93—7,63 ммоля, 69,3—76,3%) белого продукта, плавящегося при 143—144,5 °С. При перекристаллизации 1 г этого соединения из 50 мл циклогексана получают 0,7 г (70%) белого хлопьевидного соединения, т. пл. 144—144,5 °С.

4. 4,4'-ДИ(ФЕНИЛГЛИОКСАЛИЛ)ДИФЕНИЛСУЛЬФИД

Условия проведения реакции и соотношение реагентов при синтезе 4,4'-ди(фенилацетил)дифенилсульфида аналогичны описанным выше для 4,4'-ди(фенилацетил)дифенилметана, однако обработка продуктов реакции осуществлялась иным путем. CS_2 отгоняли из реакционной смеси, оставшийся твердый продукт отфильтровывали и растворяли в 400 мл горячего хлорбензола. Охлажденный раствор отфильтровывали, собранные кристаллы размешивали в пентане, фильтровали вновь и сушили, получая 41,2 г сырого продукта. При перекристаллизации продукта из пиридина получили 40,2 г (0,005 моля, 47,5%) белого вещества, плавящегося при 198,5—199,5 °С. При концентрировании хлорбензольного фильтрата было получено некристаллизующееся маслообразное вещество.

Окисление 10 ммолей полученного продукта до 4,4'-ди(фенилглиоксалил)дифенилсульфида осуществляли кипячением его с 3,9 г (0,035 моля) двуокиси селена в 100 мл уксусного ангидрида в течение 5 ч. После охлаждения металлический селен отфильтровывают, осадок промывают несколькими

миллилитрами уксусного ангидрида, которые объединяют с фильтратом и медленно нагревают со 100 мл воды. При охлаждении выделяется твердый продукт, который переносят в 500 мл бензола и хроматографируют на окиси алюминия (Alcoa F-20), используя бензол в качестве элюента. После упаривания элюата до объема 75 мл, последующего охлаждения его льдом с водой и прибавления 100 мл пентана получают 26,5 г (0,055 моля, 55%) сырого желтого продукта, плавящегося при 75—80 °С. В результате перекристаллизации продукта из 100 мл гексана получены 24,0 г (0,0532 моля, 53,2%) кристаллического продукта светло-желтого цвета, т. пл. 90,0—91,6 °С.

5. 4,4′-ДИ(ФЕНИЛГЛИОКСАЛИЛ)ДИФЕНИЛОКСИД (4,4′-ДИБЕНЗИЛОКСИД)

Для получения 4,4′-ди(фенилацетил)дифенилоксида используют вышеприведенные методики. После охлаждения и выливания реакционной смеси в 200 г льда, содержащего 100 г концентрированной соляной кислоты, темно-красная реакционная смесь окрашивается в светло-желто-зеленый цвет. Продукт отфильтровывают, промывают 2%-ной соляной кислотой, затем один раз 5%-ным раствором NaOH, один раз водой, отжимают и сушат. Желто-зеленый продукт перекристаллизовывают из 1 л смеси бензола с этанолом (9 : 1), получая 57,0 г белого игольчатого продукта, плавящегося при 165—169 °С. Из маточника получают дополнительно 13 г продукта, плавящегося при 165—169 °С. Последняя перекристаллизация из 700 мл бензола дает 59,5 г (0,14 моля, 77%) бесцветных пластинчатых кристаллов; т. пл. 169—170 °С. Синтез 4,4′-дибензилоксида аналогичен вышеописанному синтезу 4,4′-ди(фенилглиоксалил)дифенилсульфида. Охлажденную гидролизованную смесь экстрагируют хлороформом. Полученный таким образом раствор промывают 25%-ным раствором NaOH, затем водой, сушат над безводным Na_2SO_4 и перегоняют. Выделяется масло, которое переносят в хлороформ и хроматографируют на активированной смеси алюминия (Alkoa F-20) с использованием хлороформа в качестве элюента. При отгонке хлороформа из элюата получают маслообразное вещество, затвердевающее при обработке пентаном с образованием 33—35,4 г (0,0759—0,0814 моля, 75,9—81,4%) желтого порошка; т. пл. 105—106 °С. При перекристаллизации 3,0 г этого продукта из 20 мл метанола получают 2,5 г (83%) желтого кристаллического продукта; т. пл. 106,4—107,4 °С.

В отличие от дифенилметана, дифенилсульфида и дифенилоксида дифенил в вышеописанных условиях не образует бисфенилацетильных производных. Поэтому 4,4′-ди(фенилацетил)дифенил получают из 4,4′-дицианодифенила, после чего окисляют его по приведенным выше методикам [243].

$$NC-C_6H_4-C_6H_4-CN \xrightarrow{C_6H_5-CH_2MgCl} C_6H_5-CH_2-CO-C_6H_4-C_6H_4-CO-CH_2-C_6H_5 \xrightarrow{SeO_2} C_6H_5-\underset{O}{\underset{\|}{C}}-\underset{O}{\underset{\|}{C}}-C_6H_4-C_6H_4-\underset{O}{\underset{\|}{C}}-\underset{O}{\underset{\|}{C}}-C_6H_5$$

6. 4,4′-ДИ(ФЕНИЛГЛИОКСАЛИЛ)ДИФЕНИЛ (4,4′-ДИБЕНЗИЛ)

65 г (0,25 моля) солянокислого бензидина растворяют в 100 мл концентрированной соляной кислоты и прибавляют 400 г льда. К раствору медленно приливают 110 мл 30%-ного раствора нитрита натрия, пока не прекращается поглощение азотистой кислоты. Раствор нейтрализуют насыщенным водным раствором карбоната натрия, а затем медленно прибавляют при перемешивании к раствору комплекса цианида меди [раствор 45,0 г

(0,5 моля) цианида меди и 65,0 г (1,0 моль) цианида калия в 1060 мл воды} при 90 °С. После охлаждения до комнатной температуры твердый продукт светло-желто-коричневого цвета отфильтровывают и сушат при 100 °С в течение 12 ч, получая 110,5 г продукта, который затем экстрагируют в аппарате Сокслета 600 мл хлороформа до тех пор, пока хлороформенный экстракт не становится светлым и прозрачным. Хлороформ отгоняют, получая 50 г светло-желто-коричневого продукта. Возгонкой этого продукта при 150 °С/20 мм рт. ст. получают 24,5 г (0,12 моля, 48%) бесцветного 4,4'-дицианодифенила; т. пл. 237—238 °С.

К перемешиваемому раствору бензилмагнийхлорида (раствор 2,4 г магния, 10,1 г хлористого бензила и 160 мл серного эфира) прикапывают раствор 2,04 г 4,4'-дицианодифенила в 100 мл тетрагидрофурана. После нагревания смеси в течение 1 ч, а затем перемешивания в течение 24 ч к ней прибавляют 200 мл бензола и отгоняют тетрагидрофуран и эфир. Бензольный раствор медленно выливают в смесь 500 г льда и 300 мл концентрированной соляной кислоты, смесь возвращают в колбу и кипятят в течение 24 ч. При этом бензольный слой окрашивается в глубокий желто-зеленый цвет. После охлаждения смеси во льду 3,2 г сырого 4,4'-ди(фенилацетил)дифенила отфильтровывают и сушат на воздухе; т. пл. 226—230 °С. В результате перекристаллизации из 250 мл метиленхлорида с 0,5 г угля получают 2,45 г (6,3 ммоля, 62,7%) желтовато-белого продукта; т. пл. 225,5—226,5 °С.

В колбе емкостью 250 мл в течение 5 ч кипятят смесь 3,9 г (10 ммолей) 4,4'-ди(фенилацетил)дифенила, 3,9 г (0,035 моля) двуокиси селена и 100 мл уксусного ангидрида. После охлаждения смеси металлический селен отфильтровывают и промывают несколькими миллилитрами уксусного ангидрида. Фильтрат и промывную жидкость объединяют и нагревают со 100 мл воды. При охлаждении выделяется твердый продукт, который переносят в 500 мл бензола и хроматографируют на окиси алюминия (Alcoa F-20), используя бензол в качестве элюента.

При упаривании элюата до объема 100 мл и охлаждении его льдом с последующим прибавлением при перемешивании 100 мл пентана выпадает твердый желтый продукт, который отфильтровывают и сушат, получая 3,25 г сырого продукта, плавящегося при 180—190 °С. В результате перекристаллизации из 100 мл этилацетата получают 2,70 г (5,97 ммоля, 59,7%) желтого кристаллического 4,4'-дибензила; т. пл. 203—204 °С.

В. Тетрамины

1. 3,3',4,4'-ТЕТРАМИНОДИФЕНИЛОКСИД

Ниже приведена методика получения 3,3',4,4'-тетраминодифенилоксида (89) [145].

К раствору 140 г 4,4'-диаминодифенилоксида в 500 мл ледяной уксусной кислоты прикапывают 173 г уксусного ангидрида с такой скоростью, чтобы температура смеси не превышала 50—60 °С. Затем температуру в течение 1 ч выдерживают на уровне 90—100 °С, после чего раствор оставляют охлаждаться на ночь. Выпавший осадок отфильтровывают и сушат, получая 147 г 4,4'-диацетамидодифенилоксида, плавящегося при 227—228,5 °С. Фильтрат выливают в 1 кг льда и образовавшийся осадок сушат, получая дополнительно 12 г ацетилированного продукта. Суммарный выход 80,5%.

К 70 мл уксусного ангидрида прибавляют 95 мл бесцветной 70%-ной HNO_3; скорость регулируют таким образом, чтобы поддержать температуру 25 °С. После завершения добавления в раствор малымн порциями вводят 75 г 4,4'-диацетамидодифенилоксида; температура смеси должна быть 15—20 °С. Когда все количество 4,4'-диацетамидодифенилоксида

введено, желтую смесь перемешивают в течение 30 мин при комнатной температуре, а затем медленно выливают в 3 л смеси воды со льдом (1 : 1). Желтый осадок сушат, получая с количественным выходом 3,3′-динитро-4,4′-диацетамидодифенилоксид, т. пл. 210—213 °С.

К взвеси 199 г 3,3′-динитро-4,4′-диацетамидодифенилоксида в 1,3 л метанола при интенсивном перемешивании прикапывают раствор 84 г КОН в 300 мл метанола. Затем прибавляют еще 56 г КОН и смесь перемешивают 3 ч, после чего выливают в 2,5 л воды. Выделившийся оранжевый осадок отфильтровывают, а фильтрат выливают в 3 л воды, получая дополнительное количество продукта. Объединенные осадки (т. пл. 174—177 °С) перекристаллизовывают из 95%-ного этанола, получая 130 г (выход 84,5%) 3,3′-динитро-4,4′-диаминодифенилоксида, плавящегося при 178,5—179,5 °С.

К интенсивно перемешиваемому раствору 240 г $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ в 500 мл концентрированной HCl небольшими порциями прибавляют 46,4 г 3,3′-динитро-4,4′-диаминодифенилоксида с такой скоростью, чтобы температура поддерживалась в интервале 60—70 °С. Смесь охлаждают до —10 °С и отфильтровывают выделившийся розовый осадок. Полученный тетрахлоргидрат растворяют в 300 мл горячей воды и прибавляют 300 мл концентрированной HCl. При охлаждении образуются белые иглы тетрахлоргидрата, которые отфильтровывают и отжимают в токе азота. Тетрахлоргидрат растворяют в воде и этот раствор прикапывают к интенсивно перемешиваемому раствору 60 г NaOH в 30 мл обескислороженной воды, охлажденному на ледяной бане. Серо-белый осадок (45 г) отфильтровывают в токе азота, промывают холодной водой и сушат. Выход продукта 31 г (84%) [145].

Тетрамин **89**, плавящийся при 150—151 °С, следует хранить в темноте в атмосфере азота. Перед использованием продукта для синтеза полимеров его следует возгонять. В табл. 10.4 приведены работы по синтезу полимеров на основе **89** и диглиоксалей, дибензилов и производных дикарбоновых кислот.

2. 3,3′,4,4′-ТЕТРАМИНОДИФЕНИЛМЕТАН

Синтез 3,3′,4,4′-тетраминодифенилметана проводят в соответствии с общей схемой [244, 245]

$$o\text{-}NO_2C_6H_4NH_2 \xrightarrow{CH_2O} (o\text{-}NO_2C_6H_4)\text{—NH—CH}_2\text{—NH—}(C_6H_4NO_2\text{-}o) \xrightarrow{HCl}$$

$$\longrightarrow (O_2N)(H_2N)C_6H_3\text{—CH}_2\text{—}C_6H_3(NO_2)(NH_2) \xrightarrow{H_2} (H_2N)_2C_6H_3\text{—CH}_2\text{—}C_6H_3(NH_2)_2$$

по следующей методике.

В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и термометром, загружают 100 г *о*-нитроанилина и в течение 10 мин растворяют его в смеси 1000 мл этанола и 1000 мл дистиллированной воды при 70—80 °С. К раствору добавляют 50 г 40%-ного раствора формальдегида в воде и кипятят смесь в течение 1 ч; за это время начинают выпадать желтые кристаллы. Из смеси в течение 5—6 ч отгоняют 1 л жидкости, охлаждают смесь до комнатной температуры, а выделившийся осадок отфильтровывают, промывают спиртом и сушат до постоянного веса в вакууме при 70—80 °С. Выход метиленди-(*о*-нитроанилина) 122 г (82%); т. пл. 195—196 °С.

122 г метиленди-(*о*-нитроанилина) растворяют при 40—50 °С в 1,5 л концентрированной соляной кислоты, повышают температуру бани до

98 °С и пропускают в раствор медленный ток сухого хлористого водорода. После перемешивания в течение 2 ч при 98 °С в токе хлористого водорода из раствора начинают выделяться желтые иглы. Раствор охлаждают в токе хлористого водорода и оставляют на ночь. После отделения декантацией осадка от раствора осадок отфильтровывают, промывают концентрированной соляной кислотой, а затем горячей водой. Образовавшийся 3,3′-динитро-4,4′-диаминодифенилметан, окрашенный в красный цвет, сушат в вакуумном сушильном шкафу. Выход продукта 108 г (72%); т. пл. 230—231 °С.

50 г 3,3′-динитро-4,4′-диаминодифенилметана загружают в двугорлую колбу емкостью 1 л, добавляют 300 мл спирта и нагревают на водяной бане до 60 °С при перемешивании. При 60 °С в реакционную смесь вводят 150 мл гидразингидрата и 0,5 г никеля Ренея. Температуру раствора повышают до 75 °С и кипятят его до полного обесцвечивания. По окончании реакции раствор отфильтровывают от никеля Ренея. При охлаждении раствора выкристаллизовывается 3,3′,4,4′-тетраминодифенилметан, который отфильтровывают и сушат в вакууме при 60—70 °С. Продукт перекристаллизовывают из обескислороженной воды и сушат при 60—70 °С в вакууме, получая с 50%-ным выходом 3,3′,4,4′-тетраминодифенилметан, т. пл. 139—140 °С.

3. ТРИХЛОРГИДРАТ 2,3,5,6-ТЕТРАМИНОПИРИДИНА

Трихлоргидрат 2,3,5,6-тетраминопиридина получают в соответствии со схемой [246—248]

H_2N–(пиридин)–NH_2 $\xrightarrow[H_2SO_4]{HNO_3}$ 2,6-$(H_2N)_2$-3,5-$(O_2N)_2$-пиридин $\xrightarrow[HCl]{H_2/Pd}$ 2,3,5,6-$(H_2N)_4$-пиридин $\cdot$3HCl

Раствор 20 г (0,183 моля) 2,6-диаминопиридина в 200 мл концентрированной H_2SO_4 охлаждают до 10 °С и прикапывают к нему 30 мл дымящей (90%-ной) HNO_3. Раствору дают медленно нагреться до комнатной температуры, а затем нагревают его в течение 1 ч при 60—70 °С. Полученный желтый раствор выливают в лед и перемешивают в течение 15 мин, при этом с выходом, близким к количественному, образуется оранжево-коричневый продукт. При перекристаллизации продукта из диоксана получают желтый пластинчатый 3,5-динитро-2,6-диаминопиридин, плавящийся при 348—350 °С (с разл.). Восстановление продукта осуществляют каталитическим гидрированием с использованием 5% Pd/C в качестве катализатора. Полученную смесь обрабатывают холодной концентрированной HCl, а затем тщательно промывают концентрированным метанольным раствором хлористого водорода и раствором HCl в изопропиловом спирте. Мономер сушат при комнатной температуре в вакууме, а затем в течение ночи — при 70—80 °С/0,1—0,2 мм рт. ст. Продукт, окрашенный в светло-желто-коричневый цвет, хранят в вакууме в сосуде из стекла пирекс. При стоянии в течение 1 года продукт не подвергается заметным изменениям.

4. 1,4-*БИС*-(3,4-ДИАМИНОФЕНОКСИ)БЕНЗОЛ

Синтез 1,4-*бис*-(3,4-диаминофенокси)бензола, часто называемого 3′,3″,4′,4″-тетрамино(дифениловый эфир) гидрохинона, проводят в соответствии со схемой

$H_2N-C_6H_4-O-C_6H_4-O-C_6H_4-NH_2 \xrightarrow[CH_3COOH]{(CH_3CO)_2O}$

$\longrightarrow H_3CCONH-C_6H_4-O-C_6H_4-O-C_6H_4-NHCOCH_3 \xrightarrow{HNO_3}$

$$\rightarrow H_3CCOHN-C_6H_3(NO_2)-O-C_6H_4-O-C_6H_3(NO_2)-NHCOCH_3 \xrightarrow{KOH}$$

$$\rightarrow H_2N-C_6H_3(NO_2)-O-C_6H_4-O-C_6H_3(NO_2)-NH_2 \xrightarrow{(H)}$$

$$\rightarrow H_2N-C_6H_3(NH_2)-O-C_6H_4-O-C_6H_3(NH_2)-NH_2$$

по методике, разработанной Е. П. Фокиным с сотрудниками.

В четырехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником, термометром и капельной воронкой, помещают 70 мл ледяной уксусной кислоты и 10 г 1,4-*бис*-(4-аминофенокси)бензола. Смесь нагревают и прибавляют к ней 10 мл уксусного ангидрида, после чего выдерживают реакционную массу при 110—120 °С в течение 2 ч. Затем колбу охлаждают до комнатной температуры, отфильтровывают осадок, промывают водой до нейтральной реакции и сушат при 60 °С. Полученный 1,4-*бис*-(4-ацетамидофенокси)бензол после перекристаллизации из ледяной уксусной кислоты с активированным углем плавится при 256—257 °С. Выход продукта 97%.

Нитрование полученного соединения предпочтительно проводить без выделения его из ацетилирующей смеси: к раствору диацетильного производного, охлажденного до 18 °С, медленно прибавляют 10 мл дымящей азотной кислоты (d = 1,485). Вскоре начинается выделение желтого осадка нитропродукта. Реакционную массу перемешивают еще 1 ч, затем осадок фильтруют, промывают водой до нейтральной реакции и сушат на воздухе. Выход 1,4-*бис*-(4-ацетамидо-3-нитрофенокси)бензола почти количественный. После перекристаллизации из хлороформа продукт плавится при 185—186 °С.

30 г полученного продукта и 500 мл метанола помещают в колбу с обратным холодильником и нагревают смесь до 60—70 °С. В течение 20 мин к смеси прибавляют 25 мл насыщенного раствора КОН. Реакционную массу перемешивают 1 ч при 70 °С, а затем охлаждают до комнатной температуры. Оранжевый осадок фильтруют, промывают водой до нейтральной реакции и сушат. Выход динитродиамина 91%. После перекристаллизации из бензола продукт плавится при 181—182 °С.

В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, термометром и вводом для инертного газа, загружают 7,64 г полученного динитродиамина, 500 мл этилового спирта, 45 мл гидразингидрата и 0,5—0,8 г никеля Ренея. Реакционную смесь нагревают до 50 °С и выдерживают при этой температуре до полного обесцвечивания раствора. Затем реакционный раствор отфильтровывают от никеля Ренея, этанол отгоняют в вакууме водоструйного насоса и полученный светло-серый чешуйчатый осадок 1,4-*бис*-(3,4-диаминофенокси)бензола перекристаллизовывают из метилового спирта с активированным углем. Выход тетрамина 80%, т. пл. 216—217 °С [249, 250].

5. 2,3,7,8-ТЕТРАМИНОДИБЕНЗОФУРАН

2,3,7,8-Тетраминодибензофуран получают двухстадийным нитрованием дибензофурана с последующим каталитическим восстановлением тетранитропроизводного [251]. К раствору 50 г (0,298 моля) дибензофурана в 500 мл уксусной кислоты при 90 °С в течение 2 ч прибавляют 250 мл дымящей азотной кислоты. Через 45 мин образуется осадок, который затем растворяется и выделяется вновь. Реакционную смесь перемешивают и нагревают при 90—95 °С в течение 3 ч, охлаждают до 17 °С и фильтруют. Осадок отмы-

вают от кислоты водой и сушат на воздухе. Выход продукта 60 г (78%); т. пл. 216—226 °C. В результате перекристаллизации из 2200 мл бутанола получают 30,6 г (40%) 3,8-динитродибензофурана; т. пл. 247—252 °C.

Смесь 310 мл концентрированной серной и 310 мл дымящей азотной кислот охлаждают на ледяной бане до 3 °C и при хорошем перемешивании прибавляют к ней в течение 2 ч 60 г (0,232 моля) 3,8-динитродибензофурана. Смесь перемешивают при 3—5 °C в течение 3 ч, а затем выливают в 2 л ледяной воды. Осадок отфильтровывают, промывают водой от кислоты и сушат на воздухе, получая 79,1 г (98%) продукта; т. пл. 180—230 °C. Этот продукт экстрагируют сначала 600 мл, а затем еще 500 мл кипящего толуола. Выход 28,9 г; т. пл. 268—285 °C. После одной перекристаллизации из 650 мл уксусной кислоты получают 22,8 г (28,3%) 2,3,7,8-тетранитродибензофурана; т. пл. 284—288 °C.

1 г 2,3,7,8-тетранитродибензофурана помещают в 150 мл метанола; к полученной взвеси прибавляют 0,2 г PtO_2 в качестве катализатора и 10 мл метанола, содержащего примерно 4,2 мг сухого хлористого водорода. Смесь встряхивают в аппарате для гидрирования Парра в течение 1 ч при давлении водорода 3,5 кг/см^2. Расчетное уменьшение давления наблюдается через 15 мин. Катализатор отфильтровывают, а растворитель упаривают в вакууме. Остается желто-зеленый продукт, который отфильтровывают и сушат на воздухе, получая 1 г зеленого продукта; т. пл. выше 350 °C.

К раствору 27 г полученной соли амина в 270 мл метанола прибавляют 27 мл концентрированной соляной кислоты и 36 мл воды. К этому раствору в течение 30 мин в среде азота прикапывают раствор 57 г триэтиламина в 360 мл метанола. К окончанию прибавления из смеси выделяется твердый продукт, а раствор окрашивается в темно-пурпурный цвет. После завершения прибавления в смесь вводят еще 15 мл триэтиламина для увеличения ее основности. Смесь перемешивают при комнатной температуре в токе азота в течение 4 ч, а затем отфильтровывают в инертной среде и сушат при комнатной температуре и остаточном давлении 0,1 мм рт. ст. в присутствии осушителей в течение 24 ч. Выход 2,3,7,8-тетраминодибензофурана 5,4 г (20%); т. пл. 317—319 °C.

6. 1,3-*БИС*-(2-ФЕНИЛ-6,7-ДИАМИНОХИНОКСАЛИН-3-ИЛ)БЕНЗОЛ

Ряд тетраминов, содержащих фенилзамещенные хиноксалиновые циклы, был получен конденсацией 1,2-диамино-4,5-(*п*-толуолсульфамидо)бензола с рядом дибензилов, последующим детозилированием образующихся тетратозилатов тетраминов кислотой и нейтрализацией продуктов основаниями в соответствии со схемой [252]

$H_3CC_6H_4SO_2HN$, NH_2, 2, $H_3CC_6H_4SO_2HN$, NH_2 + C_6H_5—C(=O)—C(=O)—Ar—C(=O)—C(=O)—C_6H_5 →

→ $H_3CC_6H_4SO_2HN$, $H_3CC_6H_4SO_2HN$, N, N, — Ar —, N, N, $NHSO_2C_6H_4CH_3$, $NHSO_2C_6H_4CH_3$ →

→ [structural formula: 1,3-бис-(2-фенил-6,7-диаминохиноксалин-3-ил)арилен; H_2N, H_2N, N, N, —Ar—, N, N, NH_2, NH_2]

Типичным примером синтеза тетраминов в соответствии с указанной схемой является получение 1,3-*бис*-(2-фенил-6,7-диаминохиноксалин-3-ил)бензола, детально описанное ниже.

К раствору 30,4 г 1,2-динитро-4,5-*о*-фенилен-*бис*-(*п*-толуолсульфонамида) в 150 мл диметилацетамида при 95 °С прикапывают водный раствор 62,6 г гидросульфита натрия и 14,4 г NaOH. После завершения добавления реакционную смесь выливают в 1 л воды, высаживая продукт реакции в виде белого твердого вещества. Продукт отфильтровывают, промывают несколькими порциями воды, затем метанолом и сушат, получая 20 г (74%) 1,2-диамино-4,5-*о*-фенилен-*бис*-(*п*-толуолсульфонамида); т. пл. 238—239 °С. Смесь 30,8 г этого продукта и 11,9 г 1,3-ди(фенилглиоксалил)бензола нагревают в 100 мл *м*-крезола до кипения в токе азота в течение 3 ч. Реакционную смесь упаривают в вакууме и обрабатывают смолистый продукт гексаном, вызывая его затвердевание. Полученное розовое твердое вещество дважды перекристаллизовывают из смеси метанола с метиленхлоридом, получая 37 г (93%) оранжевого порошкообразного 1,3-*бис*-(2-фенил-6,7-*п*-толуолсульфонамидохиноксалин-3-ил)бензола; т. пл. 275 °С. 20 г хорошо размельченного продукта прибавляют в токе азота к 100 мл обескислороженной H_2SO_4. Перемешиваемую смесь нагревают до 90 °С в среде азота в течение 1 ч, затем охлаждают до 0 °С и выливают в лед, получая оранжевый твердый продукт. Твердую соль тетрамина отфильтровывают, промывают водой и сушат на воздухе. Твердый продукт растворяют в 10%-ном растворе КОН в метаноле и отфильтрованный раствор выливают в большой объем горячей воды. Образовавшуюся желтую суспензию нагревают на паровой бане до упаривания всего метанола и выделения желтого осадка 1,3-*бис*-(2-фенил-6,7-диаминохиноксалин-3-ил)бензола. Продукт отфильтровывают, промывают водой и сушат. При очистке его методом хроматографии на колонке с Al_2O_3 получают чистый продукт с т. пл. 400 °С. Это соединение возгоняется с разложением при 400 °С/0,01 мм рт. ст.

7. РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ТЕТРАМИНОВ

В литературе практически отсутствуют данные по сравнительной основности и нуклеофильности ароматических тетраминов, а также аминогрупп в каждом тетрамине. Лишь в последние годы квантовохимическими расчетами было показано [253] и экспериментально подтверждено [254], что сравнительная основность соседних аминогрупп в тетраминах общей формулы

[structural formula: H_2N, H_2N—C_6H_3—X—C_6H_3—NH_2, NH_2]

определяется природой группы X. Если X — электронодонорная группа (—O—, —O—C_6H_4—O—, —CH_2—), то большей основностью характеризуются аминогруппы в положениях 4,4′; если же X — электроноакцепторная группа (—CO—, —SO_2—), то более основными являются аминогруппы, расположенные в положениях 3,3′. Изучение сравнительных величин

термодинамического сродства различных тетраминов к стандартным электрофильным реагентам (например, к диангидриду 3,3′,4,4′-дифенилоксидтетракарбоновой кислоты) показало [255], что указанное сродство убывает в следующем ряду:

H_2N, NH_2 / H_2N — ⟨⟩ — O — ⟨⟩ — NH_2 ≈

≈ H_2N — ⟨⟩ — O — ⟨⟩ — O — ⟨⟩ — NH_2 ≈ (с H_2N и NH_2 в орто-положениях)

≈ H_2N — ⟨⟩ — CH_2 — ⟨⟩ — NH_2 > H_2N — ⟨⟩ — ⟨⟩ — NH_2 >

> H_2N — ⟨⟩ — C(=O) — ⟨⟩ — NH_2 > H_2N — ⟨⟩ — SO_2 — ⟨⟩ — NH_2.

Г. Диантраниловые кислоты

Из диантраниловых кислот чаще других используются изомерные диаминофталевые кислоты, 3,3′-дикарбоксибензидин и метилендиантраниловая кислота.

1. ИЗОМЕРНЫЕ ДИАМИНОФТАЛЕВЫЕ КИСЛОТЫ

В ряду изомерных диаминофталевых кислот наиболее известны 2,5-диаминотерефталевая и 4,6-диаминоизофталевая кислоты. Смесь этих соединений с преимущественным содержанием 2,5-диаминотерефталевой кислоты получается при расщеплении пиромеллитимида по Гофману [20, 256]

HN(C=O)₂C₆H₂(C=O)₂NH → HO—C(=O)—, NH_2, H_2N, —C(=O)—OH (2,5-диаминотерефталевая кислота)
→ HO—C(=O)—, —C(=O)—OH, H_2N, NH_2 (4,6-диаминоизофталевая кислота)

371 г (1,7 моля) пиромеллитового ангидрида медленно прибавляют при перемешивании к 644 мл (9,6 моля) 28%-ного водного раствора NH_4OH. Взвесь нагревают с обратным холодильником при 165 °С в течение 16 ч. Полученный продукт измельчают и нагревают 20 ч. при 204 °С, получая 355,7 г (выход 97%) диимида пиромеллитовой кислоты, плавящегося с разложением при 430—442° С.

100 г NaOH в 1 л H_2O и 760 г 5,25%-ного водного раствора NaOCl прибавляют в течение 15 мин при перемешивании в реактор емкостью 4 л, в котором находится 1000 г льда и 50 г диимида пиромеллитовой кислоты, при этом температура повышается до 7,5 °С. Через 2 ч суспензию отфиль-

тровывают, получая прозрачный красноватый фильтрат. Через этот раствор в течение 0,5 ч пропускают SO_2; образующийся желто-зеленый осадок отфильтровывают, промывают и сушат. Выход продукта 32 г (70,5%); продукт частично возгоняется при 230—320 °С и деструктируется при 317—321 °С.

Без примесей изомеров 2,5-диаминотерефталевая кислота была получена с 30%-ным выходом из этилсукцината [257], а 4,6-диаминоизофталевая кислота — из 4,6-динитро-1,3-диметилбензола [258] непосредственной обработкой NaOH [259] или окислением 4,6-динитро-1,3-диметилбензола до 4,6-динитроизофталевой кислоты и последующим восстановлением нитрогрупп полученного продукта [260]

$$\text{4,6-}(O_2N)_2\text{-1,3-}(CH_3)_2C_6H_2 \xrightarrow{NaOH} \text{4,6-}(H_2N)_2\text{-1,3-}(HO-C(=O))_2C_6H_2$$

$$\text{4,6-}(O_2N)_2\text{-1,3-}(CH_3)_2C_6H_2 \rightarrow \text{4,6-}(O_2N)_2\text{-1,3-}(HO-C(=O))_2C_6H_2 \rightarrow \text{4,6-}(H_2N)_2\text{-1,3-}(HO-C(=O))_2C_6H_2$$

Непосредственная обработка 4,6-динитро-1,3-диметилбензола NaOH осуществляется в соответствии со следующей методикой [259]: 200 г 4,6-динитро-1,3-диметилбензола и 240 г NaOH растворяют в этаноле и кипятят в течение 5 ч. Полученный раствор насыщают NH_3 и H_2S и кипятят еще 3 ч, после чего избыток сульфида аммония удаляют. Твердый продукт растворяют в воде, фильтруют и нейтрализуют соляной кислотой. 4,6-Диаминоизофталевую кислоту выделяют уксусной кислотой и отфильтровывают.

2. 4,4′-ДИАМИНО-3,3′-ДИФЕНИЛДИКАРБОНОВАЯ КИСЛОТА

4,4′-Диамино-3,3′-дифенилдикарбоновую кислоту получают из *о*-нитробензойной кислоты восстановлением ее Zn и NaOH с последующей бензидиновой перегруппировкой в присутствии HCl [20, 261]

$$o\text{-}O_2N-C_6H_4-C(=O)-OH \xrightarrow{Zn,\ NaOH} HO-C(=O)-C_6H_4-NH-NH-C_6H_4-C(=O)-OH \xrightarrow{HCl}$$

$$\rightarrow H_2N-C_6H_3(C(=O)-OH)-C_6H_3(C(=O)-OH)-NH_2$$

33,4 г (0,2 моля) чистой *о*-нитробензойной кислоты растворяют при нагревании до 100 °С в 120 мл раствора NaOH (уд. вес 1,38) и 4 мл воды, а затем при энергичном перемешивании очень небольшими порциями вносят цинковую пыль таким образом, чтобы температура реакционной смеси без дальнейшего нагревания оставалась между 100 и 105 °С. Цинковую пыль прибавляют до тех пор, пока раствор, который сначала окрашен в темно-коричнево-желтый цвет, опять не обесцветится. Обычно требуется 40—50 г

цинковой пыли, которую прибавляют примерно в течение 15 мин. После того как раствор станет бесцветным, его разбавляют 600 мл горячей воды, отфильтровывают избыточную цинковую пыль и промывают ее горячей водой. К теплому фильтрату прибавляют 20 мл 2 н. уксусной кислоты и несколько капель водного раствора бисульфита натрия (чтобы предохранить раствор от окисления), а затем по каплям при хорошем перемешивании — 140 мл соляной кислоты (уд. вес 1,17). Лакмусовая бумажка должна сильно краснеть, однако по конго реакция не должна быть еще кислой, для того чтобы преждевременно не происходила перегруппировка (предварительное прибавление уксусной кислоты позволяет легче достичь нужной кислотности раствора). После того как профильтрованная проба не дает осадка при прибавлении уксусной кислоты — в противном случае прибавляют еще немного кислоты,— раствор охлаждают и выделившуюся в кристаллической, хорошо фильтрующейся форме гидразобензойную кислоту отсасывают и тщательно промывают холодной водой. Хорошо отжатый светло-коричневый осадок (около 50 г) растирают в однородную пасту с 80 мл воды, смешивают с 60 мл HCl (уд. вес 1,17) и нагревают при перемешивании 0,5 ч при 95—100 °С, добавляя воду взамен испарившейся. При этом все переходит в раствор, кроме незначительного остатка темного цвета, который отфильтровывают и промывают горячей смесью 15 мл концентрированной HCl и 30 мл воды. Окрашенный в фиолетовый цвет фильтрат снова нагревают до 70—80 °С, нейтрализуют при перемешивании аммиаком (около 50—60 мл 25%-ного раствора) до исчезновения кислой реакции по конго и окончательно осаждают, прибавляя раствор 30 г уксуснокислого натрия в 70 мл воды. Профильтрованная проба не должна давать осадка ни с уксусной кислотой, ни с раствором уксуснокислого натрия. Выделившуюся 4,4′-диамино-3,3′-дифенилдикарбоновую кислоту отфильтровывают, промывают теплой водой и сушат. Выход 4,4′-диамино-3,3′-дифенилдикарбоновой кислоты (зеленовато-серый порошок) около 26 г, т. е. 95%. Очень чистую 4,4′-диамино-3,3′-дифенилкарбоновую кислоту — продукт желтовато-зеленоватого цвета — можно получить, если после перегруппировки солянокислый фильтрат охладить, отсосать выкристаллизовавшуюся хлористоводородную соль, снова размешать ее с горячей водой и перевести в свободную 4,4′-диамино-3,3′-дифенилдикарбоновую кислоту прибавлением уксуснокислого натрия. Из маточного раствора, полученного после отсасывания хлористоводородной соли, остаток продукта можно осадить, как это было описано выше.

3. МЕТИЛЕНДИАНТРАНИЛОВАЯ КИСЛОТА

Метилендиантраниловая кислота (4,4′-диамино-3,3′-дифенилметандикарбоновая кислота) — наиболее доступный продукт в ряду диантраниловых кислот. Ее получают взаимодействием антраниловой кислоты с формальдегидом [262]

$$2\,C_6H_4(NH_2)COOH \xrightarrow{CH_2O} HOOC{-}C_6H_4{-}NH{-}CH_2{-}NH{-}C_6H_4{-}COOH \rightarrow H_2N(HOOC)C_6H_3{-}CH_2{-}C_6H_3(COOH)NH_2$$

по приведенной ниже методике.

120 г антраниловой кислоты заливают 320 мл изопропилового (этилового) спирта. К суспензии постепенно прикапывают 28,8 мл 37%-ного раствора формалина. Смесь тщательно взбалтывают в течение 40 мин и оставляют на ночь в закрытой колбе. Образовавшийся осадок разбавляют водой, отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают водой и сушат в термошкафу при 40—50 °С в течение 6 ч. Выход количественный. Навеску 120 г полученного продукта, 480 мл воды и 240 мл концентрированной HCl помещают в колбу и нагревают на кипящей водяной бане с обратным холодильником до растворения, выдерживают раствор в течение 5 ч на кипящей водяной бане, а затем прибавляют в колбу 720 мл концентрированной HCl (объем HCl равен сумме объемов добавленных ранее воды и HCl); содержимое колбы оставляют на ночь для кристаллизации. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают HCl (2 ч. HCl + 1 ч. H_2O) и дважды перекристаллизовывают. В процессе перекристаллизации на 1 ч. продукта берут 4 ч. HCl и 2 ч. H_2O, а затем прибавляют 6 ч. концентрированной HCl, получают хлоргидрат метилендиантраниловой кислоты серебристо-белого цвета; выход 40 г (30%). Перекристаллизованный хлоргидрат растворяют в 4—5 ч. слабого раствора HCl и оставляют в холодном месте для кристаллизации. Метилендиантраниловая кислота выпадает в виде белых игольчатых кристаллов. Раствор хлоргидрата кислоты обрабатывают 10%-ным раствором аммиака до pH 8—10 и добавляют уксусную кислоту до pH 5. При этом получают 33,3 г метилендиантраниловой кислоты; т. пл. 239—240 °С.

Наряду с непосредственным использованием диантраниловых кислот в качестве мономеров для получения ряда гетероциклических полимеров эти соединения применяют как промежуточные продукты при синтезе бисбензоксазинонов, являющихся «скрытыми» диангидридами тетракарбоновых кислот и используемых для получения полихиназолонов [256, 263, 264], полибензимидазолохиназолинов [265—267] и ряда других термостойких полимеров. Бисбензоксазиноны получают ацилированием диантраниловых кислот монокарбоновыми кислотами или их производными и последующей циклодегидратацией продуктов реакции [256, 263, 264].

Д. Бисамидразоны дикарбоновых кислот

Бисамидразоны дикарбоновых кислот используют в качестве мономеров для синтеза ряда гетероциклических полимеров — поли-*симм*-триазолов [268—271], поли-*симм*-триазолинов [272], полиароилен-*симм*-триазолов [273—275], поли-1,2,4-триазинов [276, 277] — и ряда других термостойких полимеров

$$n\ (H_2N{-}N{=})(H_2N)C{-}R{-}C(NH_2)({=}N{-}NH_2) + nX{-}\underset{\|}{\overset{}{C}}(O){-}R'{-}C(O){-}X \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \left[-R-C\overset{N-N}{\underset{\underset{H}{N}}{\ }}C-R'-C\overset{N-N}{\underset{\underset{H}{N}}{\ }}C- \right]_n$$

$$n\ (H_2N{-}N{=})(H_2N)C{-}R{-}C(NH_2)({=}N{-}NH_2) + nO{=}\overset{H}{C}{-}R'{-}\overset{H}{C}{=}O \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \left[-R-C\overset{N-N}{\underset{\underset{H}{N}}{\ }}CH-R'-CH\overset{HN-N}{\underset{\underset{H}{N}}{\ }}C- \right]_n$$

$$H_2N{-}N{=}C(NH_2){-}R{-}C(NH_2){=}N{-}NH_2 + n\ O\langle(CO)_2Ar(CO)_2\rangle O \rightarrow$$

$$\rightarrow \left[-R-C(NH_2){=}N-NH-CO-Ar(COOH)_2-CO-NH-N{=}C(NH_2)- \right]_n \rightarrow$$

$$\rightarrow \left[-R-C\langle{=}N-N\langle CO,\ C{=}\rangle Ar \langle CO,\ {=}C\rangle N-N{=}\rangle C- \right]_n$$

$$n\ H_2N{-}N{=}C(NH_2){-}R{-}C(NH_2){=}N{-}NH_2 + n\ R'C(=O)-C(=O)-Ar-C(=O)-C(=O)R' \rightarrow$$

$$\rightarrow \left[-R-C\langle{=}N-N{=}C(R')-C(-Ar-)=N\rangle \ldots \langle N{=}C(-Ar-)-C(R'){=}N-N{=}\rangle C- \right]_n$$

В ряду бисамидразонов дикарбоновых кислот наиболее широко применяют соответствующие производные щавелевой, изофталевой, терефталевой и 2,6-пиридиндикарбоновой кислот.

1. БИСАМИДРАЗОН ЩАВЕЛЕВОЙ КИСЛОТЫ

Бисамидразон щавелевой кислоты обычно получают взаимодействием дициана или дитиооксамида с гидразином [277, 278]

$$\left.\begin{array}{l} N{\equiv}C{-}C{\equiv}N \\ H_2N{-}C(=S){-}C(=S){-}NH_2 \end{array}\right\} \xrightarrow{2NH_2-NH_2} H_2N{-}N{=}C(NH_2){-}C(NH_2){=}N{-}NH_2$$

16 г (0,5 моля) дициана пропускают в течение 15 мин через раствор 120 мл 95%-ного гидразина в 600 мл этанола при интенсивном перемешивании и температуре —10 °С. После завершения прибавления дициана образующуюся белую суспензию перемешивают в течение 1 ч при —10 °С и отфильтровывают. Белый твердый продукт промывают горячим этанолом и сушат над P_2O_5 в вакууме, получая 27 г (выход 46,5%) белого кристаллического вещества, плавящегося с разложением при 179—180 °С (в предварительно нагретом до 160 °С блоке) [277].

Этот же продукт получают с выходом 60%, прикапывая гидразингидрат к раствору дитиооксамида в 20%-ном этаноле, и с количественным выходом — путем взаимодействия *бис*-(иминоэтилового эфира) щавелевой кислоты с избытком гидразингидрата [278].

2. БИСАМИДРАЗОНЫ ИЗОФТАЛЕВОЙ И ТЕРЕФТАЛЕВОЙ КИСЛОТ

Бисамидразоны изофталевой [274] и терефталевой [279] кислот синтезируют взаимодействием *бис*-(иминоэтиловых эфиров) этих кислот с гидразином

$$H_5C_2O(HN{=})C-C_6H_4-C({=}NH)OC_2H_5 \xrightarrow{2H_2N-NH_2} H_2N-N{=}C(H_2N)-C_6H_4-C(NH_2){=}N-NH_2 ,$$

44 г (0,2 моля) *бис*-(иминоэтилового эфира) изофталевой кислоты и 12,8 г (0,4 моля) безводного гидразина в 800 мл сухого ацетонитрила нагревают от комнатной температуры до кипения в течение 48 ч. При охлаждении смеси выкристаллизовывается 28,8 г (выход 75%) бисамидразона изофталевой кислоты, разлагающегося при 172 °С.

К 4,4 г (0,02 моля) *бис*-(иминоэтилового эфира) терефталевой кислоты в 40 мл абсолютного этанола прибавляют 2,2 г (0,044 моля) безводного гидразина; смесь отфильтровывают и нагревают в течение 15 мин с обратным холодильником. Из желтого раствора выделяется 3,2 г (выход 83%) светло-желтых кристаллов, которые перекристаллизовывают из пиридина и сушат в вакууме. Т. пл. выше 370 °С (при 180 °С продукт окрашивается в оранжевый цвет с отщеплением аммиака; при 300 °С бисамидразон обесцвечивается).

3. БИСАМИДРАЗОН 2,6-ПИРИДИНДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Бисамидразон 2-6-пиридиндикарбоновой кислоты получают взаимодействием 2,6-дицианопиридина с гидразином [280]

$$N{\equiv}C-C_5H_3N-C{\equiv}N + 2H_2N-NH_2 \longrightarrow H_2N-N{=}C(H_2N)-C_5H_3N-C(NH_2){=}N-NH_2$$

20 мл 95%-ного гидразингидрата прибавляют к раствору 2,8 г 2,6-дицианопиридина в 250 мл этанола при 40 °С. Образующийся прозрачный желтый реакционный раствор перемешивают при 50—55 °С в течение 2 ч, получая белую суспензию, которую охлаждают и отфильтровывают. Белый твердый продукт перекристаллизовывают из 250 мл воды и выделяют 3,0 г (выход 75%) светло-желтого игольчатого бисамидразона 2,6-пиридиндикарбоновой кислоты, плавящегося с разложением при 230—231 °С.

4. РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ БИСАМИДРАЗОНОВ

Изучение термодинамики реакции взаимодействия бисамидразонов дикарбоновых кислот с диангидридом 3,3′,4,4′-дифенилоксидтетракарбоновой кислоты в диметилформамиде [255] показало, что по термодинамическому сродству к стандартному электрофильному реагенту бисамидразоны образуют следующий ряд:

$$H_2N-N{=}C(H_2N)-C_6H_4(п)-C(NH_2){=}N-NH_2 > H_2N-N{=}C(H_2N)-C_6H_4(м)-C(NH_2){=}N-NH_2 > H_2N-N{=}C(H_2N)-C(NH_2){=}N-NH_2$$

Е. *бис*-(*о*-Аминофенолы)

бис-(*о*-Аминофенолы) широко применяются для получения полибензоксазолов [179, 229], ряда лестничных полимеров (например, полифеноксазинов [150]) и т. д. Наибольшее распространение в ряду *бис*-(*о*-аминофенолов) получили 3,3′-диоксибензидин, 4,6-диаминорезорцин и его соли, 2,5-диаминогидрохинон, 4,4′-диокси-3,3′-диаминодифенилсульфон, 4,4′-диокси-3,3′-диаминодифенилпропан и 4,4′-диокси-3,3′-диаминодифенилметан.

1. 3,3′-ДИОКСИБЕНЗИДИН

3,3′-Диоксибензидин получают в соответствии с приведенными ниже методиками [281, 282].

40 г (0,164 моля) дианизидина (ч. д. а.) нагревают с 66 г KOH и 230 мл воды во вращающемся стальном автоклаве 18 ч при 230—240 °С и давлении 40 атм. Полученный темный раствор подкисляют смесью 170 мл концентрированной соляной кислоты и 570 мл воды, нагревают с 10 г активированного угля до обесцвечивания, фильтруют и прибавлением 500 мл концентрированной соляной кислоты осаждают из раствора дихлоргидрат 3,3′-диоксибензидина. Последний растворяют при кипячении в атмосфере аргона в 330 мл воды, подкисленной 17 мл концентрированной соляной кислоты, и добавляют кристаллический ацетат натрия до pH 5—5,5. Выпавший 3,3′-диоксибензидин быстро отфильтровывают в токе аргона, промывают водой, затем спиртом и эфиром. Выход 23,5 г (66,5%); т. пл. 292 °С (с разл.).

Для очистки продукта к 11,5 г 3,3′-диоксибензидина прибавляют 50 мл концентрированной соляной кислоты в 350—400 мл воды и кипятят полученный раствор с активированным углем. Выкристаллизовавшийся из фильтрата хлоргидрат 3,3′-диоксибензидина отфильтровывают и снова перекристаллизовывают с добавлением активированного угля из 150 мл воды, подкисленной 2—3 мл концентрированной соляной кислоты. Дважды перекристаллизованный хлоргидрат 3,3′-диоксибензидина растворяют в 160 мл воды при нагревании. Полученный желтоватый раствор кипятят с активированным углем, фильтруют и к горячему фильтрату добавляют кристаллический ацетат натрия до pH 5,5. Раствор охлаждают и выделившийся 3,3′-диоксибензидин отфильтровывают, промывают водой, спиртом, эфиром и сушат в вакууме; выход 3,3′-диоксибензидина 8 г, т. пл. 292 °С (с разл.). Полученный 3,3′-диоксибензидин в некоторых случаях дополнительно очищают возгонкой при 260 °С/0,005 мм рт. ст.

2. 3,3′-ДИАМИНО-4,4′-ДИОКСИДИФЕНИЛСУЛЬФОН

3,3′-Диамино-4,4′-диоксидифенилсульфон синтезируют по схеме [283]

$$2\ HO-C_6H_5 + H_2SO_4 \longrightarrow HO-C_6H_4-SO_2-C_6H_4-OH \xrightarrow{HNO_3}$$

$$\longrightarrow HO-C_6H_3(NO_2)-SO_2-C_6H_3(NO_2)-OH \xrightarrow{Na_2S\cdot 9H_2O}$$

$$\longrightarrow HO-C_6H_3(NH_2)-SO_2-C_6H_3(NH_2)-OH$$

Действием серной кислоты на фенол получают смесь изомеров 4,4′- и 2,4′-диоксидифенилсульфона. После разделения изомеров 4,4′-диоксидифенилсульфон, плавящийся после перекристаллизации из воды при 248—250 °С, нитруют до 4,4′-диокси-3,3′-динитродифенилсульфона [284], тем-

пература плавления этого продукта после перекристаллизации из ледяной уксусной кислоты 235—236 °С. Действием $Na_2S \cdot 9H_2O$ его восстанавливают до 3,3'-диамино-4,4'-диоксидифенилсульфона, который очищают кристаллизацией из 33%-ного спирта с добавлением нескольких капель раствора бисульфита натрия; т. пл. 231—232 °С (с разл.).

3. 3,3'-ДИАМИНО-4,4'-ДИОКСИДИФЕНИЛПРОПАН [285, 286]

3,3'-Диамино-4,4'-диоксидифенилпропан получают результате следующих реакций [285, 286]:

$$HO-C_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_4-OH \xrightarrow{HNO_3} HO-C_6H_3(NO_2)-C(CH_3)_2-C_6H_3(NO_2)-OH \xrightarrow[HCl]{SnCl_2}$$

$$\rightarrow HO-C_6H_3(NH_2)-C(CH_3)_2-C_6H_3(NH_2)-OH$$

Нитрование 4,4'-диоксидифенилпропана азотной кислотой осуществляют по методике, приведенной в работе [285]. Полученный 3,3'-динитро-4,4'-диоксидифенилпропан, плавящийся при 133 °С, восстанавливают до 3,3'-диамино-4,4'-диоксидифенилпропана [286], для чего суспензию 11 г 3,3'-динитро-4,4'-диоксидифенилпропана в 500 мл этанола обрабатывают раствором 45 г $SnCl_2$ в 70 мл соляной кислоты; раствор $SnCl_2$ вводят малыми порциями при перемешивании и кипячении в течение 6 ч. Затем этанол отгоняют, остаток обрабатывают разбавленным водным аммиаком до pH 3, осадок отфильтровывают и промывают водой. К фильтрату добавляют аммиак до pH 7, выделившийся продукт (8,5 г) серого цвета перекристаллизовывают из этанола; т. пл. 271 °С (темнеет выше 256 °С).

4. ДИХЛОРГИДРАТ 2,5-ДИАМИНО-1,4-ДИОКСИБЕНЗОЛА

Дихлоргидрат 2,5-диамино-1,4-диоксибензола [287] синтезируют следующим путем.

При пропускании хлористого водорода в горячий метанольный раствор 2,5-диокси-*п*-бензохинона получают 2,5-диметокси-*п*-бензохинон [288]

$$\text{2,5-(HO)}_2C_6H_2O_2 \xrightarrow[CH_3OH]{HCl} \text{2,5-(H}_3\text{CO)}_2C_6H_2O_2 \xrightarrow{NH_3} \text{2,5-(H}_2\text{N)}_2C_6H_2O_2 \xrightarrow[HCl]{SnCl_2} \text{2,5-(HCl}\cdot H_2N)_2C_6H_2(OH)_2$$

Полученный продукт аминируют аммиаком в горячем этаноле с последующим восстановлением хлоридом олова в концентрированной соляной кислоте.

5. 3,3′-ДИАМИНО-4,4′-ДИОКСИДИФЕНИЛМЕТАН

Синтез 3,3′-диамино-4,4′-диоксидифенилметана осуществляют по схеме [289]

$$NH_2-CO-NH_2 \xrightarrow{CH_2O} HOCH_2NH-CO-NHCH_2OH \xrightarrow{C_6H_5OH} HO-C_6H_4-CH_2-C_6H_4-OH \xrightarrow{HNO_3}$$

$$\rightarrow HO-C_6H_3(O_2N)-CH_2-C_6H_3(NO_2)-OH \xrightarrow[\text{никель Ренея}]{H_2N-NH_2}$$

$$\rightarrow HO-C_6H_3(H_2N)-CH_2-C_6H_3(NH_2)-OH$$

100 г (1,67 моля) мочевины растворяют в 150 мл воды. Полученный раствор постепенно приливают к раствору 4 г $Ba(OH)_2$ в 257 мл 38,9%-ного формалина (3,7 моля). Температуру при помощи ледяной бани поддерживают равной 25—30 °С. Реакцию проводят в течение 40 мин, а затем при охлаждении через смесь пропускают углекислый газ до нейтральной реакции (по универсальной индикаторной бумаге). Из реакционной массы под вакуумом отгоняют воду (температура не выше 40 °С) с таким расчетом, чтобы отогналось 225 мл воды. Остаток перекристаллизовывается из этанола при температуре ниже 50 °С. Кристаллизацию проводят в течение 12 ч. Выделившиеся белые кристаллы отфильтровывают на пористом стеклянном фильтре и сушат в вакуум-сушильном шкафу при 40—50 °С. Выход диметилолмочевины 80 г (40%); т. пл. 121—126 °С.

К 300 г (3, 19 моля) расплавленного при 45 °С фенола добавляют 1 мл концентрированной соляной кислоты и в течение 1 ч при 40—50 °С и энергичном перемешивании в расплав вводят суспензию 30 г (0,25 моля) диметилолмочевины в 60 мл воды. Перемешивание при данной температуре продолжают 1,5 ч. К реакционной массе прибавляют 20 мл концентрированной соляной кислоты и перемешивают смесь 1 ч при 100 °С. После отгонки летучих продуктов под вакуумом продукт перекристаллизовывают из толуола с добавкой Al_2O_3. Выход 4,4′-диоксидифенилметана 40%; т. пл. 158—160 °С.

В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, капельной воронкой и термометром, загружают 10,86 г (0,054 моля) 4,4′-диоксидифенилметана и 100 мл ледяной уксусной кислоты. После растворения бисфенола раствор охлаждают до 8 °С и при тщательном перемешивании прикапывают к раствору смесь 11,6 мл (0,13 моля) азотной кислоты (уд. вес 1,33) и 35 мл ледяной уксусной кислоты. Температуру во время нитрования поддерживают ниже 10 °С. Выделившийся желтый осадок отфильтровывают, промывают небольшим количеством ледяной уксусной кислоты, затем дистиллированной водой и сушат в вакуум-эксикаторе над КОН в течение суток. Подсушенный таким образом продукт перекристаллизовывают из бензилового спирта и сушат в вакуум-сушильном шкафу при 60—70 °С в течение суток. Выход 3,3′-динитро-4,4′-диоксидифенилметана 5,5 г (35%); т. пл. 218—221 °С.

В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой и обратным холодильником, загружают 5,24 г (0,018 моля) 3,3′-динитро-4,4′-диоксидифенилметана и 400 мл метанола. К раствору прибавляют 18 мл (0,36 моля) гидразингидрата и ~0,1 г никеля Ренея. Реакционную смесь кипятят в течение 1 ч, охлаждают и отфильтровывают от катализатора. Светло-желтый раствор упаривают под вакуумом, а остаток дважды перекристаллизовывают из смеси

метанол — вода (соотношения при первой перекристаллизации 1 : 1, а при второй 2 : 1). Полученный 3,3′-диамино-4,4′-диоксидифенилметан сушат в вакуум-пистолете при 60 °С в течение суток. Выход продукта 2,5 г (60%); т. пл. 216—218 °С.

6. 3,3′-ДИАМИНО-4,4′-ДИОКСИТЕТРАФЕНИЛМЕТАН

3,3′-Диамино-4,4′-диокситетрафенилметан получают следующим путем [289]:

PCl_5 ; C_6H_5OH ; HNO_3 ; H_2N-NH_2 никель Ренея

В колбу, снабженную обратным холодильником и термометром, загружают 91,1 г (0,5 моля) бензофенона и 115 г (0,55 моля) пятихлористого фосфора. Реакцию проводят при 135 °С в течение 2 ч, после чего хлорокись фосфора отгоняют под вакуумом. Полученный бензофенонхлорид перегоняют при 153—155 °С/1 мм рт. ст.

Смесь 135 г (0,57 моля) бензофенонхлорида и 192 г (2,04 моля) фенола нагревают на кипящей водяной бане в течение 12 ч, до прекращения выделения хлористого водорода. Образовавшуюся загустевшую красную массу извлекают из реакционной колбы и тщательно промывают горячей водой до получения светло-желтого порошка. Продукт сушат и перекристаллизовывают из уксусной кислоты с активированным углем, получая 67 г (33,5%) 4,4′-диокситетрафенилметана, плавящегося при 285—286 °С.

В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, термометром и капельной воронкой, загружают 5 г (0,014 моля) 4,4′-диокситетрафенилметана

и 170 мл ледяной уксусной кислоты. К суспензии при тщательном перемешивании прикапывают смесь 3 мл (0,034 моля) азотной кислоты (уд. вес 1,33) и 10 мл ледяной уксусной кислоты. Температуру при нитровании поддерживают равной 8—10 °С. После прибавления всей смеси азотной и уксусной кислот перемешивание продолжают в течение 1 ч. Образовавшийся осадок отфильтровывают, промывают небольшим количеством ледяной уксусной кислоты, а затем дистиллированной водой. Продукт перекристаллизовывают из смеси ацетон — вода и сушат в вакууме при 60 °С. Выход 3,3′-динитро-4,4′-диокситетрафенилметана 3,8 г (60%); т. пл. 226—228 °С.

В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой и обратным холодильником, загружают 1 г (0,0028 моля) 3,3′-динитро-4,4′-диокситетрафенилметана и 110 мл метанола. К суспензии при перемешивании прибавляют 2,1 мл (0,042 моля) гидразингидрата и ~0,05 г никеля Ренея. Реакционную смесь кипятят в течение 1 ч, охлаждают и фильтруют. К светло-желтому фильтрату при перемешивании прикапывают дистиллированную воду до образования белого осадка, который отфильтровывают и перекристаллизовывают из смеси вода — ацетон. Полученные светло-серые кристаллы сушат в вакуум-пистолете при 60 °С. Выход 3,3′-диамино-4,4′-диокситетрафенилметана 0,6 г (70%); т. пл. 239 — 240 °С.

7. 3,3′-ДИАМИНО-4,4′-ДИОКСИБЕНЗОФЕНОН

Следующие реакции приводят к получению 3,3′-диамино-4,4′-диоксибензофенона [290]:

$$C_6H_5-NHCOCH_3 \xrightarrow[CCl_4]{AlCl_3} H_3CCOHN-C_6H_4-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-C_6H_4-NHCOCH_3 \xrightarrow{HNO_3}$$

$$\rightarrow H_3CCOHN-C_6H_3(O_2N)-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-C_6H_3(NO_2)-NHCOCH_3 \xrightarrow{KOH}$$

$$\rightarrow H_2N-C_6H_3(O_2N)-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-C_6H_3(NO_2)-NH_2 \xrightarrow{NaOH}$$

$$\rightarrow HO-C_6H_3(O_2N)-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-C_6H_3(NO_2)-OH \xrightarrow[\text{никель Ренея}]{H_2N-NH_2}$$

$$\rightarrow HO-C_6H_3(H_2N)-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-C_6H_3(NH_2)-OH$$

202 г (1,5 моля) ацетанилида смешивают с 270 г (~2 моля) измельченного безводного $AlCl_3$ и загружают в четырехгорлую колбу, снабженную мешалкой, капельной воронкой, термометром и обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой. Смесь при небольшом подогреве превращается в темно-коричневую жидкость. Массу охлаждают до 35 °С и при интенсивном перемешивании прикапывают к ней 224 г (1,5 моля) четыреххлористого углерода, следя за тем, чтобы температура реакционной смеси не превышала 35 °С. В начале прибавления четыреххлористого углерода масса становится красной, а затем постепенно приобретает зеленоватый металлический блеск. Образующийся хлористый водород поглощают щелочью.

После прекращения выделения хлористого водорода вязкую массу выливают в 3 л воды со льдом.

Для удаления непрореагировавшего ацетанилида смесь подогревают и отфильтровывают, ацетанилид при этом переходит в раствор, а на фильтре остается смолообразный продукт, окрашенный в красный цвет. Продукт сушат при 60 °С в вакуум-шкафу и перекристаллизовывают из водного этанола, получая 90 г (41%) 4,4'-диацетамидобензофенона; т. пл. 236—237 °С.

В реакционную колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и термометром, загружают 194 мл концентрированной HNO_3 (уд. вес 1,48) и, поддерживая температуру реакционной смеси равной 10—12 °С, небольшими порциями вводят в нее в течение 2 ч 60 г 4,4'-диацетамидобензофенона. После окончания прибавления еще 20 мин продолжают перемешивание, а затем выливают полученную темно-коричневую массу в 6 л ледяной воды. Выделившийся осадок отфильтровывают и промывают холодной водой до нейтральной реакции. Полученный продукт перекристаллизовывают из смеси этилацетат — уксусная кислота (3 : 1) и сушат кристаллический продукт в вакуум-шкафу при 80 °С. Выход 3,3'-динитро-4,4'-диацетамидобензофенона 35 г (45%); т. пл. 218—219 °С.

31 г (~0,08 моля) 3,3'-динитро-4,4'-диацетамидобензофенона суспендируют в 105 мл этанола. В суспензию добавляют раствор 16 г (~0,3 моля) КОН в 80 мл дистиллированной воды и нагревают смесь на кипящей водяной бане 15 мин. Полученный красно-коричневый осадок отфильтровывают, промывают холодной водой, метанолом и сушат в вакуум-шкафу при 80 °С, получая 23,6 г (97%) 3,3'-динитро-4,4'-диаминобензофенона. После перекристаллизации из смеси диметилформамид — вода (2 : 1) продукт плавится при 292—293,5 °С.

В круглодонную колбу емкостью 2 л, снабженную мешалкой и обратным холодильником, загружают 7,5 г (0,025 моля) 3,3'-динитро-4,4'-диаминобензофенона и 1 л 4%-ного водного раствора NaOH. Смесь кипятят на глицериновой бане в течение 85 ч; при этом часть осадка переходит в раствор и первоначально светло-коричневый раствор становится малиновым. Оставшийся осадок отфильтровывают, а фильтрат кипятят в течение 15 ч. Полученный щелочной раствор нейтрализуют 8%-ным раствором HCl. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают холодной водой до нейтральной реакции и перекристаллизовывают из этанола, получая 2 г 3,3'-динитро-4,4'-диоксибензофенона, т. пл. 193,5—195 °С.

1,84 г 3,3'-динитро-4,4'-диоксибензофенона суспендируют в 150 мл метанола, загружают в ту же колбу 6 г гидразингидрата, никель Ренея и нагревают смесь на водяной бане в течение 1 ч. Осадок постепенно переходит в раствор и светлеет. По окончании восстановления смесь отфильтровывают от катализатора, отгоняют растворитель и перекристаллизовывают оставшийся продукт из воды, получая 0,8 г (54,5%) 3,3'-диамино-4,4'-диоксибензофенона, т. пл. 235—237 °С.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Pezdirtz G. F., Bell V. L.*, J. Polymer Sci., **B3**, 977 (1965).
2. *Jones J. I., Ochynski F. W., Rackley F. A.*. Chem. Ind. (London), **1962**, 1686.
3. *Flavell W., Yarsley V. E.*, Chem. Britain, **3**, 375 (1967).
4. Pyromellitic Dianhydride, E. I. du Pont Technical Products Bull.
5. *Филиппи Е., Телен Р.*, «Синтезы органических препаратов», сб. 2, ИЛ, М., 1949, стр. 418.
6. Pyromellitic Dianhydride and Pyromellitic Acid, E. I. du Pont Technical Products Bull.
7. *Marvel C. S., Dawans F.*, J. Polymer Sci., **A3**, 3549 (1965).
8. Франц. пат. 1346797 (1963).
9. *Адрова Н. А., Котон М. М., Иванова Л. П.*, Высокомолек. соед., **B9** 22 (1967).
10. *McCracken J. H., Schulz J. D.*, пат. США 3078279 (1963).
11. Industrial Hygiene and Toxicology Bulletin, Benzophenonetetracarboxylic Dianhydride, Gulf Oil Corporation, Pittsburgh, Pa.

12. *Loewenherz R.*, Ber., **26**, 2486 (1893).
13. *Адрова Н. А., Котон М. М., Москвина Е. М.*, ДАН СССР, **165**, 1069 (1965).
14. *Kenner J. Mathews A. M.*, J. Chem. Soc., **105**, 2471 (1914).
15. *Farben I. G.*, FAIT Final Rep. 1313, PB 85172, Vol. II, p. 163.
16. *Greune H., Eckert W.*, герм. пат. 566154 (1931).
17. Пат. США 1803182 (1931).
18. Англ. пат. 363044 (1930).
19. *Arient J., Slosar J., Nerad Z., Habada M.*, чехослов. пат. 111551 (1964).
20. *Фирц-Давид Г. Э., Бланже Л.*, Основные процессы синтеза красителей, ИЛ, М., 1957.
21. *Порай-Кошиц А. Е., Павлушенко И. С.*, ЖОХ, **17**, 1739 (1947).
22. *Alder K., Ackermann O.*, Ber., **87**, 1567 (1954).
23. *Blomquist A. T., Verdol J. A.*, J. Am. Chem. Soc., **78**, 109 (1956).
24. *Webster O. W.*, пат. США 2912442 (1959).
25. *Webster O. W., Sharkey W. H.*, J. Org. Chem., **27**, 3354 (1962).
26. *Michael A., Bucher J. E.*, J. Am. Chem. Soc., **20**, 89 (1898).
27. *Колесников Г. С., Федотова О. Я., Хофбауэр Э. И., Мохамед Аль Суфи Х. Х.*, Высокомолек. соед., **8**, 1440 (1966).
28. *Mayer F.*, Ber., **44**, 2301 (1911).
29. *Vollmann H., Becker H., Corell M., Streeck H.*, Ann., **531**, 1 (1937).
30a. *Copeland P. G.*, англ. пат. 1007012 (1965).
30б. *Goins O. K., Van Deusen R. L.*, Polym. Lett., B, **6**, 821 (1968).
31. *Marvel C. S., Rassweiler J. H.*, J. Am. Chem. Soc., **80**, 1197 (1958).
32. *Колесников Г. С., Федотова О. Я., Хофбауэр Э. И., Шелгаева В. Г.*, Высокомолек. соед., **А9**, 612 (1967).
33. *Gresham W. F., Naylor M. A., Jr.*, пат. США 2731447 (1956).
34. *Jarboe J. A., III*, пат. США 2833826 (1958).
35. *Drews H., Meyerson S., Fields E. K.*, Angew. Chem., **72**, 493 (1960).
36. *Bennett O. F., Huber M. L., Smiley R. A.*, пат. США 3022320 (1962).
37. Англ. пат. 903272 (1962).
38. *Бессонов М. И., Котон М. М., Покровский Е. И., Федорова Е. Е.*, ДАН СССР, **161**, 617 (1965).
39. *Sroog C. E., Endrey A. L., Abramo S. V., Berr C. E., Edwards W. M., Olivier K. L.*, J. Polymer Sci., **A3**, 1373 (1965).
40. *Gall W. G.*, франц. пат. 1365545 (1964).
41. *Edwards W. M., Endrey A. L.*, англ. пат. 903271 (1962).
42. *Rogers F. E.*, бельг. пат. 649366 (1964).
43. *Виноградова С. В., Коршак В. В., Выгодский Я. С.*, Высокомолек. соед., **8**, 809 (1966).
44. *Kuckertz V. H.*, Makromol. Chem., **98**, 101 (1966).
45. Голланд. заявка 6414419 (1965).
46. *Edwards W. M., Robinson I. M.*, пат. США 2710853 (1955).
47. *Edwards W. M., Robinson I. M.*, пат. США 2880230 (1959).
48. *Preston J., Black W. B.*, J. Polymer Sci., **A5**, 2429 (1967).
49. *Edwards W. M.*, пат. США 3179634 (1965).
50. Англ. пат. 1062435 (1964).
51. *Edwards W. M.*, пат. США 3179614 (1965).
52. *Endrey A. L.*, пат. США 3179630 (1965).
53. *Kreuz J. A.*, пат. США 3271366 (1966).
54. *Angelo R. J., Tatum W. E.*, пат. США 3316212 (1967).
55. *Tatum W. E.*, пат. США 3261811 (1967).
56. *Sroog C. E.*, J. Polymer Sci., **C16**, 1191 (1967).
57. *Colson J. G., Michel R. H., Paufler R. M.*, J. Polymer Sci., **A4**, 59 (1966).
58. *Sillion B. J., Reboul A.*, Compt. Rend., Ser. C, **262**, 471 (1966).
59. *Телешов Э. Н., Праведников А. Н.*, ДАН СССР, **172**, 1347 (1967).
60. *Guy Rabilloud M. M., Sillion B., De Gaudemaris G.*, Compt. Rend., Ser. C, **263**, 862 (1966).
61. *Saga M., Shono T., Shinra K.*, Bull. Chem. Soc. Japan, **39**, 1795 (1966).
62. *Плонка З. Ю., Альбрехт В. М.*, Высокомолек. соед., **7**, 2177 (1965).
63. *Коршак В. В., Виноградова С. В., Выгодский Я. С.*, авт. свид. СССР, № 183383 (1966); Бюлл. изобр., № 13 (1966).
64. *Берлин А. А., Лиогонький Б. И., Шамраев Г. М., Белова Г. В.*, Изв. АН СССР, сер. хим., **1966**, 945.
65. *Van Deusen R. L.*, J. Polymer Sci., **B4**, 211 (1966).
66. *Закощиков С. А., Руженцева Г. А.*, Высокомолек. соед., **8**, 1231 (1966).
67. *Oromi J. C.*, испан. пат. 304410 (1965).
68. *Виноградова С. В., Слонимский Г. Л., Выгодский Я. С., Аскадский А. А., Мжельский А. И., Чурочкина Н. А., Коршак В. В.*, Высокомолек. соед., **А11**, 2725 (1969).
69. *Закощиков С. А., Власова К. Н., Золотарева Г. М.*, Высокомолек. соед., **Б9**, 234 (1967).

70. *Butz L. W., Gaddis A. M., Butz E. W. J., Davis R. E.*, J. Org. Chem., **5**, 379 (1940).
71. *Butz L. W.*, пат. США 2329979 (1944).
72. *Butz L. W.*, пат. США 2387830 (1945).
73. *Gresham W. F., Naylor M. A., Jr.*, пат. США 2712543 (1955).
74. *Fieser L. F., Hershberg E. B.*, J. Am. Chem. Soc., **61**, 1272 (1939).
75. *Reimlinger H., King G.*, Ber., **95**, 1043 (1962).
76. *Straley J. M., Wayman C. W.*, пат. США 2578759 (1951).
77. *Arient J., Dvorak J., Snobl D.*, Collect. Czech. Chem. Commun., **28**, 2479 (1963).
78. *Zinke A., Hauswirth G., Grimm V.*, Monatsh., **57**, 405 (1931).
79. *Zinke A., Stimler F., Reuss E.*, Monatsh., **64**, 415 (1934).
80. *Brown B. R., Todd A. R.*, J. Chem. Soc., **1954**, 1280.
81. *Смит Л. И.*, «Органические реакции», т. 1, ИЛ, М., 1948, стр. 493.
82. *Chattaway F. D., Humphrey W. G.*, J. Chem. Soc., **1929**, 645.
83. *Ramsey A. R. J.*, англ. пат. 565778 (1944).
84. *Light R. J., Hauser C. R.*, J. Org. Chem., **26**, 1296 (1961).
85. *Hopff H., von der Crone J.*, Chimia (Switz.), **13**, 107 (1959).
86. *Vest R. D.*, пат. США 3053853 (1962).
87. *Simmons H. E., Vest R. D., Blomstrom D. C., Roland J. R., Cairns T. L.*, J. Am. Chem. Soc., **84**, 4746 (1962).
88. *Scherer O., Kluge F.*, Ber., **99**, 1973 (1966).
89. *Hopff H., Rapp W.*, пат. США 2203628 (1940).
90. Англ. пат. 510638 (1939).
91. *Alder K., Schneider S.*, Ann., **524**, 189 (1936).
92. *Alder K., Flock F. H., Hausweiler A., Reeber R.*, Ber., **87**, 1752 (1954).
93. *Alder K., Möells H. H., Reeber R.*, Ann., **211**, 7 (1958).
94. *Carlson A. W., Schweiker G. C.*, пат. ФРГ 1132719 (1962).
95. *Van Volkenburgh R., Olechowski J. R., Royston G. C.*, пат. США 3194816 (1965).
96. *Van Volkenburgh R., Olechowski J. R.*, пат. США 3218353 (1965).
97. *Молдавский Б. Л., Бабель В. Г.*, ЖПрХ, **36**, 1614 (1963).
98. *Van Volkenburgh R., Olechowski J. R.*, пат. США 3242206 (1966).
99. *Nawakowski A. C., Lundberg L. A.*, пат. США 3215553 (1965).
100. *Royston G. C.*, пат. США 3247146 (1966).
101. Англ. пат. 1043998 (1966).
102. *Nicolaus R. A., Mangoni L.*, Ann. Chim. (Rome), **1956**, 865.
103. *Nicolaus R. A.*, Rass. Med. Sper., 7, Suppl. 2 (1960).
104. *Vitale A., Piattelli M., Nicolaus R. A.*, Rend. Accad. Sci. Fis. Mat. (Soc. Nazl. Sci. Napoli), Ser. 4, **26**, 267 (1959).
105. *Piattelli M., Fattorusso E., Magno S.*, Tetrahedron Lett., **1961**, 718.
106. *Chierici L., Artusi G. C.*, Ann. Chim. Chim. (Rome), **53**, 1644 (1963).
107. *Snyder H. R., Kruse C. W.*, J. Am. Chem. Soc., **80**, 1942 (1958).
108. *Coe D. G.*, голланд. заявка 6406896 (1964).
109. *Rodgers F. E.*, бельг. пат. 649336 (1964).
110. *Опарина М. П.*, ЖОХ, **19**, 1351 (1949).
111. *Machek G.*, Monatsh., **59**, 175 (1932).
112. *Mills W. H., Palmer W. H., Tomkinson M. G.*, J. Chem. Soc., **125**, 2369 (1924).
113. *Hantzsch A.*, Ann., **215**, 57 (1882).
114. *Hashimoto S., Nagasuna V.*, Kobunshi Kagaku, **24**, 633 (1968).
115. Голланд. заявка 6515693 (1966).
116. *Hammond P. R.*, Science, **142**, 502 (1963).
117. *Nef J. U.*, Ann., **237**, 32 (1887).
118. *Nef J. U.*, Ann., **258**, 282 (1890).
119. *Mariella R. P., Roth A. J.*, J. Org. Chem., **22**, 1130 (1957).
120. *Hart H., Freeman F.*, J. Am. Chem. Soc., **85**, 1161 (1963).
121. *Marschalk C.*, Bull. Soc. Chim., Fr., **9**, 400 (1942).
122. *Marschalk C.*, Bull. Soc. Chim., Fr., **1950**, 311.
123. *Reichstein T., Grüssner A., Schindler K., Hardmeier E.*, Helv. Chim. Acta, **16**, 276 (1933).
124. *Sutter H.*, Ann., **499**, 47 (1932).
125. *Gilman H., Oatfield H., Kirkpatrick W. H.*, Proc. Iowa Acad. Sci., **40**, 112 (1933).
126. *Dunlop A. P., Hurd C. D.*, J. Org. Chem., **15**, 1160 (1950).
127. *Buu-Hoi N. P., Sy M., Xuong N. D.*, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, **75**, 463 (1956).
128. *Cley J., Arens J. F.*, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, **78**, 929 (1959).
129. *Buchta E., Greiner K.*, Ber., **94**, 1311 (1961).
130. *Franz J. E., Knowles W. S.*, Chem. Ind. (London), **1961**, 250.
131. Англ. пат. 510638 (1939).
132. *Schenck G. O., Hartmann W., Mannsfeld S. P., Metzner W., Krauch C. H.*, Ber., **95**, 1642 (1962).
133. *Reid E. B., Sack M.*, J. Am. Chem. Soc., **73**, 1985 (1951).
134. *Griffin G. W., Basinski J. E., Vellturo A. F.*, Tetrahedron Lett., **3**, 13 (1960).
135. *Criegee R., Funke W.*, Ber., **94**, 2358 (1961).

136. *Десси Р. Е., Ньюмен М. С.*, «Синтезы органических препаратов», сб. 10, ИЛ, М., 1960, стр. 70.
137. *Meek E. J., Turnbull J. H., Wilson W.*, J. Chem. Soc., **1953**, 811.
138. *Gaoni Y., Wenkert E.*, J. Org. Chem., **31**, 3809 (1966).
139. *Горелик М. В.*, ЖОХ, **34**, 2003 (1964).
140. *Горелик М. В.*, ЖОрХ, **1**, 584 (1965).
141. *Boldt P.*, Ber. **99**, 2322 (1966).
142. Private communication, Eastman Organic Chemicals Dept., Distillation Products Industries.
143. *Wallenfels K., Friedrich K.*, Ber., **93**, 3070 (1960).
144. *Stille J. K., Williamson J. R.*, J. Polymer Sci., **A2**, 3867 (1964).
145. *Stille J. K., Williamson J. R., Arnold F. E.*, J. Polym. Sci., **A3**, 1013 (1964).
146. *Stille J. K., Arnold F. E.*, J. Polymer Sci., **A4**, 551 (1966).
147. *De Gaudemaris G., Sillion B.*, J. Polymer Sci., **B2**, 203 (1964).
148. *Stille J. K., Mainen E. L.*, Macromolecules, **1**, 36 (1968).
149. *Stille J. K., Freeburger M. E.*, J. Polymer Sci., **B5** 989 (1967).
150. *Stille J. K., Freeburger M. E.*, J. Polymer Sci., **A6**, 161 (1968).
151. *Hergenrother P. M., Levine H. H.*, J. Polymer Sci., **A5**, 1453 (1967).
152. *Vogel H , Marvel C. S.*, J. Polymer Sci., **A1**, 1531 (1963).
153. Technical Bull., 3,3-Diaminobenzidine, Burdick and Jackson Laboratories, Inc., Muskegon, Mich.
154. Technical Bull., 3,3′-Diaminobenzidine, American Aniline Products, Inc., Paterson, N.J.
155. Analytical Rep., 3,3′-Diaminobenzidine Tetrahydrochloride Hydrate, Aldrich Chemical Co., Inc., Milwaukee, Wis.
156. Private communication, G. Fredrich Smith Chemical Co., Columbus, Ohio.
157. *Nietzki R., Schedler A.*, Ber., **30**, 1666 (1897).
158. *Vogel H. A., Marvel C. S.*, J. Polymer Sci., **50**, 511 (1961).
159. Technical Bulletin, 1,2,4,5-Tetraaminobenzene Tetrahydrochloride, Burdick and Jackson Laboratories, Inc., Muskegon, Mich.
160. *Mitsuhashi K., Marvel C. S.*, J. Polymer Sci., **A3**, 1661 (1965).
161. *Прайс Ч. К., Стэси Г. У.*, «Синтезы органических препаратов», сб. 4, ИЛ, М., 1953, стр. 150.
162. *Raiziss G. W., Clemence L. W., Severac M., Moetsch J. C.*, J. Am. Chem. Soc., **61**, 2763 (1939).
163. *Van Arendonk A. M., Kleiderer E. C.*, J. Am. Chem. Soc., **62**, 3521 (1940).
164. *Matsukawa T., Ohta B., Imada T.*, J. Pharm. Soc. Japan, **70**, 77 (1950).
165. *Ullman F., Korselt J.*, Ber., **40**, 641 (1907).
166. *Foster R., Marvel C. S.*, J. Polymer Sci., **A3**, 417 (1965).
167. *Dawans F., Reichel B., Marvel C. S.*, J. Polymer Sci., **A2**, 5005 (1964).
168. *Gilman H., Dietrich J.*, J. Am. Chem. Soc., **80**, 366 (1958).
169. *Mulvaney J. E., Marvel C. S.*, J. Polymer Sci., **50**, 541 (1961).
170. *Mulvaney J. E., Bloomfield J. J., Marvel C. S.*, J. Polymer Sci., **62**, 59 (1962).
171. *Jadamus H., De Schryver F., De Winter W., Marvel C. S.*, J. Polymer Sci., **A4**, 2831 (1966).
172. *De Schryver F., Marvel C. S.*, J. Polymer Sci., **A5**, 545 (1967).
173. Private communication, Burdick and Jackson Laboratories, Inc., Muskegon, Mich.
174. Jackson W. G., Schroeder W., пат. США 3326915 (1967).
175. Technical Bull. 6,7-Diamino-2,3-dyphenoxyquinoxaline and 6,7-Diamino-2,3-Dihydroxyquinoxaline, Dihydrochloride Hydrate, Burdick and Jackson Laboratories, Inc., Muskegon, Mich.
176. *Typke P. G. W.*, Ber. **16**, 551 (1883).
177. *Wrasidlo W., Levine H.*, J. Polymer Sci., **A2**, 4795 (1964).
178. *Houben-Weyl*, «Methoden der Organischen Chemie», Verlag Chemie, Vol. IX, Weinheim, Germany, 1955, p. 39.
179. *Imai Y., Taoka I., Uno K., Iwakura Y.*, Makromol. Chem., **83**, 167 (1965).
180. *Hergenrother P. M., Wrasidlo W., Levine H. H.*, J. Polymer Sci., **A1**, **3**, 1665 (1965).
181. *Hergenrother P. M., Levine H. H.*, J. Polymer Sci., **A1**, 4, 2341 (1966).
182. *Mulvaney J. E., Marvel C. S.*, J. Org. Chem., **26**, 95 (1961).
183. *Longone D. T., Un H. N.*, J. Polymer Sci., **A1**, **3**, 3117 (1965).
184. *Yoda N., Nakanishi R., Kurihara M., Bamba Y., Tohyama S., Ikeda K.*, J. Polymer. Sci., **B4**, 11 (1965).
185. *Yoda N., Kurihara M., Ikeda K., Tohyama S., Nakanishi R.*, J. Polymer Sci., **B4**, 551 (1966).
186. *Hirsch S. S., Holsten J. R.*, Appl. Polym. Symp., **9**, 187 (1969).
187. *Hirsch S. S.*, J. Polymer Sci., **A1**, **7**, 15 (1969).
188. *Hirsch S. S.*, франц. пат. 1545420 (1969).
189. *Goins O. K., Van Deusen R. L.*, J. Polymer Sci., **B6**, 821 (1968).
190. *Iwa-shina S., Aoki J.*, Bull. Chem. Soc. Japan., **41**, 2789 (1968).
191. *Hergenrother P. M., Levine H. H.*, J. Polymer Sci., **A1**, **5**, 1453 (1967).

192. *Wrasidlo W.*, J. Polymer Sci., **A1**, **8**, 1107 (1970).
193. *Wrasidlo W.*, *Augl J. M.*, J. Polymer Sci., **B8**, 69 (1970).
194. *Hergenrother P. M.*, *Levine H. H.*, J. Appl. Polym. Sci., **14**, 1037 (1970).
195. *Hergenrother P. M.*, *Kiyohara D. E.*, Macromolecules, **3**, 387 (1970).
196. *Wrasidlo W.*, *Augl J. M.*, Macromolecules, **3**, 545 (1970).
197. *Wrasidlo W.*, *Augl J. M.*, J. Polymer Sci., **B7**, 281 (1969).
198. *Wrasidlo W.*, *Augl J. M.*, J. Polymer Sci., **A1**, **7**, 3393 (1969).
199. *Packham D. I.*, *Davies J. D.*, *Paisley H. M.*, Polymer, **10**, 923 (1969).
200. *Shopov I.*, *Popov N.*, J. Polymer Sci., **A1**, **7**, 1803 (1969).
201. *Augl J. M.*, J. Polymer Sci., **A1**, **8**, 3145 (1970).
202. *Kokelenberg H.*, *Marvel C. S.*, J. Polymer Sci., **A1**, **8**, 3199 (1970).
203. *Dutt P. K.*, *Marvel C. S.*, J. Polymer Sci., **A1**, **8**, 3225 (1970).
204. *Liepins R.*, *Verma G. S. P.*, *Walker C.*, Macromolecules, **2**, 419 (1969).
205. *Banihashemi A.*, *Marvel C. S.*, J. Polymer Sci., **A1**, **8**, 3211 (1970).
206. *Wolf R.*, *Marvel C. S.*, J. Polymer Sci., **A1**, **7**, 2381 (1969).
207. *Котон М. М.*, *Флоринский Ф. С.*, ЖОрХ, **6**, 88 (1970).
208. *Soyer N.*, *Kerfunto M.*, *Vene J.*, Bull. Soc. Chim. France, **1967**, 1480.
209. *Wrasidlo W.*, *Hergenrother P. M.*, Macromolecules, **3**, 548 (1970).
210. *Arnold F. E.*, J. Polymer Sci., **A1**, **8**, 2079 (1970).
211. *Heller J.*, *Hodgkin J. H.*, *Martinelli F. J.*, J. Polymer Sci., **B6**, 153 (1968).
212. *Bracke W.*, *Marvel C. S.*, J. Polymer Sci., **A1**, **8**, 3177 (1970).
213. *Pense R.*, *Marvel C. S.*, J. Polymer Sci., **A1**, **8**, 3189 (1970).
214. *Stille J. K.*, *Alston W.*, *Green E.*, *Imai K.*, *Mathias L.*, *Wilhelms R.*, *Wittmann J.*, Air Force Materials Laboratory — Technical Report-70-5, Part II, Jan. 1971.
215. *Lorenz G.*, *Gallus M.*, *Giessler W.*, *Bodesheim F.*, *Wieden H.*, *Nischk G. N.*, Makromol. Chem., **130**, 65 (1969).
216. *Kokelenberg H.*, *Marvel C. S.*, J. Polymer Sci., **A1**, **8**, 3235 (1970).
217. *Okada M.*, *Marvel C. S.*, J. Polymer Sci., **A1**, **6**, 1744 (1968).
218. *Kurihara M.*, *Yoda N.*, J. Polymer Sci., **A1**, **5**, 1765 (1967).
219. *Yoda N.*, *Ikeda K.*, *Kurihara M.*, *Tohyama S.*, *Nakanishi R.*, J. Polymer Sci., **A1**, **5**, 2359 (1967).
220. *Kurihara M.*, *Yoda N.*, Makromol. Chem., **107**, 112 (1967).
221. *Kurihara M.*, *Yoda N.*, J. Makromol. Sci., **A1**, 1069 (1967).
222. *De Gaudemaris G.*, *Sillion B.*, *Preve J.*, Bull. Soc. Chim. France, **1965**, 171.
223. *Kurihara M.*, *Yoda N.*, J. Polymer Sci., **B6**, 883 (1968).
224. *Kurihara M.*, Macromolecules, **3**, 722 (1970).
225. *Okada M.*, *Marvel C. S.*, J. Polymer Sci., **A1**, **6**, 1259 (1968).
226. *Bracke W.*, Macromolecules, **2**, 286 (1969).
227. *Szita J.*, *Marvel C. S.*, J. Polymer Sci., **A1**, **9**, 413 (1971).
228. *Szita J.*, *Marvel C. S.*, J. Polymer Sci., **A1**, **7**, 3203 (1969).
229. *Kubota T.*, *Nakanishi R.*, J. Polymer Sci., **B2**, 655 (1964).
230. *Higgins J.*, *Jones J. F.*, *Thornborgh A.*, Macromolecules, **2**, 558 (1969).

Список литературы к русскому изданию

231. *Выгодский Я. С.*, диссертация, ИНЭОС АН СССР, М., 1967.
232. *Mills W. H.*, J. Chem. Soc., **101**, 2193 (1912).
233. *Clar E.*, Ber., **75B**, 1330 (1942).
234. *Arnold F. E.*, *Van Deusen R. L.*, J. Appl. Polymer Sci., **15**, 2035 (1971).
235. *Коршак В. В.*, *Виноградова С. В.*, *Выгодский Я. С.*, авт. свид. СССР 259073 (1969); Бюлл. изобр., № 2, 32 (1970).
236. *Чурочкина Н. А.*, диссертация, ИНЭОС АН СССР, М., 1973.
237. *Коршак В. В.*, Термостойкие полимеры, Наука, М., 1969.
238. *Адрова Н. А.*, *Бессонов М. И.*, *Лайус Л. А.*, *Рудаков А. П.*, Полиимиды — новый класс термостойких полимеров, Наука, Л., 1968.
239. *Фрейзер А. Г.*, Высокотермостойкие полимеры, Химия, М., 1971.
240. *Ли Х.*, *Стоффи Д.*, *Невилл К.*, Новые линейные полимеры, Химия, М., 1972.
241. *Виноградова С. В.*, *Выгодский Я. С.*, Усп. хим., 42, 1225 (1973).
242. *Западинский Б. И.*, *Лиогонький Б. И.*, *Берлин А. А.*, Усп. хим., 42, 2037 (1973).
243. *Ogliaruso M. A.*, *Shadoff L. A.*, *Becker E. J.*, J. Org. Chem., 28, 2725 (1963).
244. *Meyer J.*, *Rohmer H.*, Ber., **33**, 257 (1900).
245. *Коршак В. В.*, *Тепляков М. М.*, *Федорова Р. Д.*, авт. свид. СССР 218898 (1967); Бюлл. изобр., № 30, 188 (1968).
246. *Williams R. L.*, *Cohen S. A.*, J. Heterocycl. Chem., 8, 841 (1971).
247. Пат. США 3740410 (1973).
248. *Gerber A. H.*, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., **11**, 1703 (1973).
249. *Коршак В. В.*, *Русанов А. Л.*, *Кацарава Р. Д.*, ДАН СССР, 182, 1327 (1968).
250. *Черкасова Г. М.*, диссертация, МХТИ им. Д. И. Менделеева, М., 1969.

251. Пат. США 3743624 (1973).
252. Пат. США 3740374 (1973).
253. *Бочвар Д. А., Станкевич И. В., Коршак В. В., Русанов А. Л.*, ДАН СССР, **184**, 95 (1969).
254. *Коршак В. В., Русанов А. Л., Ниязи Ф. Ф., Кацарава Р. Д., Бочвар Д. А., Станкевич И. В.*, ДАН Тадж. ССР, **16**, 31 (1973).
255. *Рабинович И. Б., Карякин Н. В., Бажан Н. Г., Бусыгина Г. И., Арон Б. М., Русанов А. Л., Леонтьева С. Н., Ниязи Ф. Ф., Коршак В. В.*, ДАН СССР, **218**, 1115 (1974).
256. *Serlin I., Markhart H. A.*, J. Polymer Sci., **60**, 59 (1962).
257. *Liebermann H.*, Ann., **404**, 272 (1914).
258. *Ruggli P., Zimmermann A., Thouway R.*, Helv. Chim. Acta, **14**, 1252 (1931).
259. Пат. США 3600401 (1971).
260. Франц. пат. 1448897.
261. *Kurihara M., Joda N.*, Bull. Chem. Soc. Japan **40**, 2429 (1967).
262. *Heller G., Fiesselmann G.*, Ann., **324**, 118 (1902).
263. *Sillion B., De Gaudemaris G.*, Polymer Symposia, **22**(2), 827 (1967).
264. *Schlack P., Zuber G.*, Angew. Makromol. Chem., **15**, 25 (1971).
265. *Коршак В. В., Русанов А. Л.*, авт. свид. СССР 275389 (1970); Бюлл. изобр., № 22, 86 (1970).
266. *Saga N., Hachihama M., Shono T.*, J. Polymer Sci., **A8**, 2265 (1970).
267. *Kurosaki T., Okawara S.*, Preprints 17th Ann. Meeting Polymer Soc. Japan, **1**, 45 (1968).
268. *Saga M., Shono T.*, J. Polymer Sci., **B4**, 869 (1966).
269. *Коршак В. В., Кронгауз Е. С., Русанов А. Л.*, Изв. АН СССР, сер. хим., 2663 (1968).
270. *Hergenrother P. M.*, Macromolecules, **3**, 10 (1970).
271. Пат. США 3 718625 (1973).
272. *Hergenrother P. M., Carlson L. A.*, J. Polymer Sci., **A8**, 1003 (1970).
273. *Коршак В. В., Русанов А. Л.*, Изв. АН СССР, сер. хим., 2661 (1968).
274. *Kersten H., Meyer G.*, Makromol. Chem., **138**, 265 (1970).
275. *Evers R. C.*, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., **11**, 1449 (1973).
276. *Hergenrother P. M., Kiyohara D. K.*, J. Macromol. Sci., Chem., **A5**, 365 (1971).
277. *Hergenrother P. M.*, J. Macromol. Sci., Chem., **A7**, 573 (1973).
278. *Dedichen G. M.*, Avhandl. Norske Videnskaps. Akad., Oslo, I, Mat. — Naturv. Klasse, 1936, № 5; C. A., **31**, 4985 (1937).
279. *Ried W., Schomann P.*, Ann., **714**, 128 (1968).
280. *Hergenrother P. M.*, J. Polymer Sci., **A7**, 945 (1969).
281. Герм. пат. 727869 (1942); C. A., **37**, 6675 (1943).
282. *Якубович В. С.*, диссертация, НИФХИ им. Карпова, М., 1968.
283. *Якубович А. Я., Олейник А. Ф., Браз Г. И., Вознесенская Н. Н., Якубович В. С., Кардаш И. Е., Ардашников А. Я.*, Высокомолек. соед., **A9**, 1783 (1967).
284. *Machek G.*, Monatsh. Chem., **80**, 9, 1949.
285. *Szeky G.*, Chem. Zentr., **2**, 1737 (1904).
286. *Buu-Hoi Hg., Ph., Lavit D., Xuong Ng. D.*, J. Chem. Soc., 2612 (1953).
287. *Wolf R., Okada M., Marvel C. S.*, J. Polymer Sci., **A6**, 1503 (1968).
288. *Scholl R., Dahll P.*, Ber., 57, 83 (1924).
289. *Павлов А. И.*, диссертация, МХТИ им. Д. И. Менделеева, М., 1968.
290. *Коршак В. В., Цейтлин Г. М., Павлов А. И., Кулагин В. И., Сакаллаш И.*, Пласт. массы, № **7**, 8 (1971).

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Адипиновая кислота 10
анализ 52—53
ангидриды 40—41
декарбоксилирование 40—41
«найлоновая соль» 41
нитрил 148, 150—152
окисление 41
очистка 49—50
полуэфиры 54
получение полимеров 54
растворимость 52
свойства физические 51—52
— химические 40—41
синтез 40, 41—51, 64, 65
стабильность 9, 40
токсичность 53
хлорангидрид 41
Адипрен 353
Азелаиновая кислота 10
анализ 69
окисление 62
полиамиды 70
полиэфиры 70
получение полимеров 70
производные 62
растворимость 68—69
свойства физические 68—69
— химические 62
синтез 61—68
стабильность 9, 62
токсичность 69
Азеотропные смеси алифатических диаминов 183
3,3′,4,4′-Азобензолтетракарбоновая кислота, диангидрид
получение полимеров 561
синтез 561
4,4′-Азодианилин см. 4,4′-Диаминоазобензол
Айзонейт 353
Акрилонитрил 143, 144
Акролеин
аминирование 144
гидрирование 144
очистка 537
получение полимеров 537—538
свойства физические 537
— химические 534
синтез 536—537
Активация процесса окисления 379—381
Алкидные смолы, получение 235
2-Алкил-3,3-бис-(4′-оксифенил)фталимидины 509
2-Аллил-3,3-бис-(4′-оксифенил)фталимидин 509
Аллофанаты 318
Аллофаноилхлориды 319
Альдегиды
высшие 531
— очистка 532
— свойства физические 532
— синтез 531
— токсичность 532
галогенсодержащие, получение полимеров 533
— свойства физические 534, 548
— синтез 533
фторированные 546—548
Альдольная конденсация 215—216
Аминирование 130—131
Аминоацетонитрил 141
Аммонолиз 130
Анализ мономеров, методы
ИК-спектроскопия 22, 28, 34, 39, 51—52, 56, 60, 75, 81, 100, 182, 274, 335, 354—355, 408, 419, 440, 501
кондуктометрический 35
масс-спектрометрия 93, 96, 100, 335
определение кислотного числа 89, 411
— температуры плавления 16, 17, 52
— числа омыления 89, 90
полярографический 35, 411, 434
потенциометрический 23, 35, 233, 432, 434, 437, 439, 440
пробная полимеризация 498—499, 501
спектроскопия комбинационного рассеяния 22, 52, 75, 179
титрование 23, 52, 184, 233, 262, 355, 408, 424
УФ-спектроскопия 408, 419—420
хроматография на бумаге 23, 35, 53, 76, 498
— газовая 233, 355, 408, 410, 432, 434, 437, 498, 537
— газожидкостная 23, 35, 53, 76, 85, 100, 408, 409, 498
— на колонках 53, 61, 90, 410
— тонкослойная 23, 35, 76, 85, 90, 96, 100, 410, 498
ЯМР-спектроскопия 100, 183, 184, 335, 355, 420
Анизоилхлорид 492
Анилинантрон
константа ионизации 461
синтез 458
Анилинфлуорен
константа ионизации 460
синтез 457—458
Анилинфталеин
имид, синтез 456—458
константа ионизации 461
синтез 455—456
2,3,6,7-Антрацентетракарбоновая кислота, диангидрид
получение полимеров 561
синтез 561
Антролактиновая кислота
свойства физические 278
синтез 269—270
Аутоокисление 66, 378—381
Арилизоцианаты димеризация 343
Ацетальдегид
объем производства 527
очистка 530
получение полимеров 530—531
растворимость 531
свойства физические 529
— химические 527
синтез 526, 528—530
Ацидиметрия 408
Ацилизоцианаты, синтез 315—316

Бендера, *Коунта* и *Эйпела* синтез бисфенола С 471
Бензальдегид 323

Бензидин
анализ 439
диазотирование 494
константа ионизации 459
объем производства 428
очистка 438
получение 4,4′-диоксидифенила 493
— полимеров 551
свойства физические 429
синтез 437
токсичность 439
Бензилизоцианат, синтез 326
N-Бензилформамид 326
м-Бензолдисульфокислота
свойства физические 418
синтез 405—406
м-Бензолдисульфохлорид, синтез 397
м-Бензолсульфохлорид, синтез 397
1,2,4,5-Бензолтетраальдегид 563
1,2,3,4-Бензолтетракарбоновая кислота 88
диангидрид, получение полимеров 561
— синтез 561
2,2′,3,3′-Бензофенонтетракарбоновая кислота, диангидрид
получение полимеров 561
синтез 561
2,3,3′,4′-Бензофенонтетракарбоновая кислота, диангидрид
получение полимеров 561
синтез 561
3,3′,4,4′-Бензофенонтетракарбоновая кислота, диангидрид
очистка 555
получение полимеров 553
синтез 553, 554
токсичность 555
2,3,5,6-*n*-Бензохинонтетракарбоновая кислота, диангидрид
получение полимеров 561
синтез 561
Бисаллилкарбонаты 504
Бисамидразоны
реакционная способность 599—600
синтез 597—599
Бисалкилмочевина 315
3,5-*Бис*-(3-амино-4-анилинофенил)-4-фенил-4Н-1,2,4-триазол 570
5,5′-*Бис*-(2-аминобензамид) 576
2,2′-*Бис*-(5-аминобензоксазол)-4,4′-дифенил 443
2,2′-*Бис*-(5-аминобензоксазол)-4,4′-дифенилоксид 443
Бис-(2,2-аминометил)-1,3-диаминопропан 570
9,9-*Бис*-(4′-аминофенил)антрон-10 см. Анилинантрон
2,2′-*Бис*-(*м*-аминофенил)-5,5′-дибензимидазол 443
2,2′-*Бис*-(*n*-аминофенил)-5,5′-дибензимидазол 443
2,2′-*Бис*-(*м*-аминофенил)-5,5′-дибензоксазол 443
2,2′-*Бис*-(*n*-аминофенил)-5,5′-дибензоксазол 443
2,2′-*Бис*-(*м*-аминофенил)-5,5′-дибензтиазол 443
2,2′-*Бис*-(*n*-аминофенил)-5,5′-дибензтиазол 443
4,4′-*Бис*-(*n*-аминофенил)-2,2′-дитиазол 443
N,N′-*Бис*-(3-аминофенил)изофталамид, синтез 445—446
N,N′-*Бис*-(4-аминофенил)изофталамид, синтез 442
2,5-*Бис*-(*м*-аминофенил)-1,3,4-оксадиазол 443
2,5-*Бис*-(*n*-аминофенил)-1,3,4-оксадиазол
свойства физические 443
синтез 447—448
м-*Бис*-(4-*n*-аминофенилтиазол-2-ил)бензол 443
9,9-*Бис*-(4′-аминофенил)флуорен см. Анилинфлуорен
3,3-*Бис*-(4′-аминофенил)фталид см. Анилинфталеин
3,3-*Бис*-(4′-аминофенил)фталимидин см. Анилинфталеин, имид
1,1-*Бис*-(4-аминофенил)циклогексан 460
1,2-*Бис*-(4-аминофенил)этан 459
3,5-*Бис*-[3-амино-4-(4-феноксианилино)фенил]-4-фенил-4Н-1,2,4-триазол 570
1,4-*Бис*-(4′-аминофенокси)бензол 461
Бис-(*о*-аминофенолы) 600—605
Бис-(*n*-аминоциклогексил)метан, синтез 167—169
1,4-*Бис*-(бромацетил)бензол
получение полимеров 575, 576, 580
синтез полимеров 575, 576, 580
4,4′-*Бис*-(бромацетил)дифенил 575, 576
4,4′-*Бис*-(бромацетил)-1,6-дифенилгексан 575
4,4′-*Бис*-(бромацетил)дифенилметан 575
4,4′-*Бис*-(бромацетил)дифенилоксид 575, 576
N,N′-*Бис*-(4-бензилил)пиромеллитимид 563
1,4-*Бис*-(3,4-диаминофенокси)бензол, синтез 590—591
1,2,5,6-*Бис*-(α, β-дикарбоксипиразин)антрахинон, диангидрид
получение полимеров 562
синтез 562
2,2-*Бис*-(3,4-дикарбоксифенил)гексафторпропан, диангидрид
получение полимеров 561
синтез 561
Бис-(2,3-дикарбоксифенил)метан, диангидрид
получение полимеров 561
синтез 561
Бис-(3,4-дикарбоксифенил)метан, диангидрид
получение полимеров 561
синтез 561
2,2-*Бис*-(2,3-дикарбоксифенил)пропан, диангидрид
получение полимеров 561
синтез 561
2,2-*Бис*-(3,4-дикарбоксифенил)пропан, диангидрид
получение полимеров 561
синтез 561
1,1-*Бис*-(2,3-дикарбоксифенил)этан, диангидрид
получение полимеров 561
синтез 561
1,1-*Бис*-(3,4-дикарбоксифенил)этан, диангидрид
получение полимеров 561
синтез 561

4,4'-*Бис*-(3,4-дикарбоксифенокси)дифенил, диангидрид
получение полимеров 562
синтез 562
4,4'-*Бис*-(3,4-дикарбоксифенокси)дифенилоксид, диангидрид
получение полимеров 562
синтез 562
2,2-*Бис*-(3,4-диметилфенил)пропионовая кислота 554
1,1-*Бис*-(3,4-диметилфенил)этан 554
1,1-*Бис*-(3,4-диметилфенилэтен) 554
3,6-*Бис*-(изоцианатометил)дурол 335
Бис-(2-изоцианатоэтил)фумарат 331
Бис-(2-изоцианатоэтил)циклогексен-4-*транс*-1,2-дикарбоксилат, синтез 333
4,4'-*Бис*-(4-карбокси-3-аминофенокси)дифенилсульфон 576
9,9-*Бис*-(4'-оксифенил)антрон-10 см. Фенолантрон
Бис-(4-оксифенил)метан см. Бисфенол F
2,2-*Бис*-(4-оксифенил)пропан см. Бисфенол А
9,9-*Бис*-(4'-оксифенил)флуорен см. Фенолфлуорен
3,3-*Бис*-(4'-оксифенил)фталимидин 508
1,1-*Бис*-(4-оксифенил)циклогексан см. Бисфенол С
Бис-(оксиэтил)терефталат
очистка 392—393
синтез 391, 392
1,4-*Бис*-(фенилацетил)бензол 585
Бис-(фенилглиоксалил)бензол, синтез 584
1,3-*Бис*-(2-фенил-6,7-диаминохиноксалин-3-ил)бензол, синтез 592—596
Бисфенол А
анализ 498
бисхлорформиат 499—500
объем производства 468
очистка 467
полимерные фосфиты 504
получение полимеров 501—505
синтез 465—470
токсичность 468
Бисфенол С
как кардовый мономер 508
синтез 470—471
Бисфенол F
анализ 498
очистка 473, 474
получение полимеров 472
синтез 472—474
стабильность 473
Бисфенол S
получение полимеров 480
синтез 477, 479—480
Бисфенолы 465—514
анализ 497—498, 512—513
кардовые 508—512
константа кислотности 513—514
получение полимеров 498—499
синтез 465—496
с фталимидиновыми группами 508
с флуореновой или антроновой группой 511
Бисхлорформиаты
бисфенолов 465—514
— анализ 501
— получение полимеров 501—507
— свойства физические 500—501
— синтез 499
гликолей 206—242
— анализ 233
— получение полимеров 240—242
— свойства физические 233
— — химические 210—211
— синтез 227—229
— токсичность 234
N,N'-4,4'-Бифенилен-*бис*-(*м*-аминобензамид) 442
Блана правило 13
Брассиловая кислота 10
анализ 85
очистка 84—85
полиамиды 85—86
полиангидрид 83
получение полимеров 85—86
растворимость 85
свойства физические 85
— химические 83
синтез 82, 83—85
токсичность 85
Бурсака, *Мольтцана* и *Джонстона* синтез резорцина 484
Бутандиол-1,3
получение полимеров 235, 236
синтез 215—216, 217
Бутандиол-1,4
карбонилирование 51
растворимость 232
свойства физические 230
синтез 219
Бутан-1,2,3,4-тетракарбоновая кислота, диангидрид
получение полимеров 562
синтез 562
1,4-Бутилендиамин
оценка чистоты 192
получение полимеров 197
синтез 144—146
токсичность 194
н-Бутилизоцианат, синтез 326
Бутиндиол-1,4, синтез 219
Бутиролактон
получение полимеров 282
свойства физические 279
синтез 256—257

δ-Валеролактон 51
свойства физические 279
синтез 258
γ-Валеролактон
получение полимеров 284
свойства физические 279
синтез 257
Валерьяновый альдегид
свойства физические 532
синтез 531
Внедрения реакции 342—343
Восстановление 58, 61, 74, 79, 87, 128—130, 134, 213—214, 217, 218—222, 249, 270, 431, 434, 435, 439, 443, 448
Вулкапрен 353
Вулколан 239, 353

Габриеля синтез 133
Гамрата синтез фенолфталеина 476
Гексагидросалициловая кислота, синтез 264

Гексагидрофталевая кислота 11
1,6-Гексаметилендиамин
оценка чистоты 187, 189, 192
получение полимеров 197
синтез 126, 148—155
свойства физические 180, 181
— химические 533
токсичность 195
Гексаметилендиизоцианат 291
синтез 313, 330—331
токсичность 358
Гексаналь 532
Гександиол-1,6
получение полимеров 236
свойства физические 230
Гексантриол 535
Гексафтортиоацетон
димеризация 547
свойства физические 548
синтез 546
1,7-Гептаметилендиамин
свойства физические 180—181
синтез 157—158
Гептандиол-1,7, свойства физические 230
Гетерокумулены 324
Гидракриловая кислота
свойства физические 275
синтез 255
Гидрирование
адипонитрила 153
ацетилена 58, 528
бутиндиола-1,4 149
бифункциональных соединений 217, 221
глиоксалевой кислоты 214
глиоксаля 213
4,4'-диаминофенилметана 167—168
дигидропирана 157
динитрилов 129
4,4'-диоксибензофенона 472
β-кетоспиртов 271
нафталина 74
нитробензола 134
п-оксибензойной кислоты 265
— — этилового эфира 265
рицинолевой кислоты 80
сукцинонитрила 144—145
фурана 148
фурфурола 157
циклических соединений 221
циклододекатриена 79
1,5-циклооктадиена 57
этиленгликоля 139
Гидролиз
бис-(трихлорметил)пиридина 405
α-бромфенилуксусной кислоты 267
гексахлорметилпиридина 404
глицерина 218
диацетатов 213, 218
2,2-дибромгептанола 266
дихлорацетофенона 267
4,4'-дихлорбензофенона 491
дихлорэтилена 213
дициана 18
диэтилмалоната 27
оксинитрилов 249
продукта конденсации акрилонитрила с циклогексаном 67
суберонитрила 57
1,1,1-трихлор-5-цианопентана 51
фенилового эфира миндальной кислоты 267
ферментативный 21, 214, 253, 314, 403, 404
циангидрина ацетофенона 269
щелочной арилгалогенидов 483
эпоксидов 211—213
этиленхлоргидрина 213
Гидроформилирование 94
Гидрохинон
анализ 498
синтез 485, 488—490
токсичность 487
Гликолевая кислота
свойства физические 275
синтез 252—253
Гликоли 206—242 см. также Диолы
анализ 233
получение полимеров 235—240
растворимость 232
свойства химические 207—209
синтез 211—227
токсичность 234
Гликолид
свойства физические 279
синтез 253
Глицеральдегид, синтез 535
Глицерин, синтез 535
Глицидальдегид, синтез 535
Глутаровая кислота 10
анализ 39
нитрил 147
получение полимеров 39
растворимость 38—39
свойства физические 38
— химические 37
синтез 36, 37—38, 49, 64, 65
стабильность 9
токсичность 39
Глутаровый альдегид, свойства химические 535
Гофмана перегруппировка 317—318
Гофмана разложение диамидов 132
Гровера и *Ричардсона* синтез бисфенола А 469—470

Дегидрирование 528
Де Йонга синтез бисфенола А 469
1,10-Декаметилендиамин
получение полимеров 197
свойства физические 180, 181
синтез 163—165
токсичность 195
Декаметилендиизоцианат
получение полимеров 349
синтез 330—331
Декандиол-1,10, свойства физические 230
Декарбоксилирование 48, 57, 61, 62, 70, 87, 251, 284
Дельрин 520
Диаллилизофталат 504
Диаллилфталат 504
4,4'-Диаминоазобензол, синтез 442
3,3'-Диаминобензидин
получение полимеров 570
синтез 569, 570
2,5-Диаминобензохинон 576
диимид 576
2,5-Диаминогидрохинон 576

Диаминодиамиды, свойства физические 442
1,4-Диамино-1,4-диаминометилциклогексан 570
2,5-Диамино-1,4-диоксибензола дихлоргидрат, синтез 601
3,3'-Диамино-4,4'-диоксибензофенон, синтез 604—605
3,3'-Диамино-4,4'-диоксидифенилметан, синтез 602—603
3,3'-Диамино-4,4'-диокситетрафенилметан, синтез 603—604
3,3'-Диамино-4,4'-диоксифенилпропан, синтез 601
3,3'-Диамино-4,4'-диоксифенилсульфон, синтез 600—601
6,7-Диамино-2,3-диоксихиноксалин 575
гидрат дихлоргидрата 576
получение полимеров 575
синтез 575, 576—577
4,4'-Диаминодифенил см. Бензидин
4,4'-Диаминодифениламин, константа ионизации 460
4,4'-Диамино-3,3'-дифенилдикарбоновая кислота
получение полимеров 575, 576, 580
синтез 575, 576, 580, 595—596
4,4'-Диаминодифенилметан
анализ 440
константа ионизации 459
объем производства 428
очистка 439—440
получение полимеров 451
свойства физические 429
— химические 430
синтез 439, 440
токсичность 440
4,4'-Диаминодифенилоксид
объем производства 428
очистка 441
получение полимеров 451
свойства физические 429
синтез 440—441
токсичность 441
4,4'-Диаминодифенилсульфид, константа ионизации 460
3,3'-Диаминодифенилсульфон, константа ионизации 460
4,4'-Диаминодифенилсульфон, константа ионизации 460
6,7-Диамино-2,3-дифеноксихиноксалин
получение полимеров 575
синтез 575, 576—577
4,6-Диаминоизофталальдегид 576
4,6-Диаминорезорцина дихлоргидрат
получение полимеров 575, 579
синтез 575, 579
4,4'-Диаминостильбен, константа ионизации 459
2,7-Диаминофлуорен, константа ионизации 459
Диаминофталевые кислоты
изомеры 594
синтез 594—595
1,3-Диаминоциклогексан
оценка чистоты 189
свойства физические 180
синтез 169—170
1,4-Диаминоциклогексан
оценка чистоты 189
свойства физические 180
синтез 134, 135, 170—171
Диамины
алифатические 125—201
— алициклические 134—135
— анализ 184—186
— α,ω-нормальные 128—134
— оценка чистоты 186—192
— получение полимеров 195—201
— свойства физические 179—184
— — химические 128—137
— синтез 125—128, 137—179
— токсичность 192—195
ароматические 428—462
— анализ 450
— гетероциклические 442, 443
— кардовые 455—462
— получение полимеров 450
— свойства физические 429
— — химические 430
— синтез 431
— стабильность 449
— «упорядоченные» 442
Диангидриды тетракарбоновых кислот 551—562, 581—584
Дианизидиндиизоцианат, синтез 312—313
Дианина соединение 466
Диантраниловые кислоты 594—597
Диацетилбензидин 569
Диацетил-3,3'-динитробензидин 569
4,4'-Диацетоксидифенил 494—495
4,4'-Дибензил, синтез 563, 568, 584, 587
4,4'-Дибензилоксид, синтез 563, 568, 584, 587
4,4'-Дибензилсульфон, синтез 563
1,3-Дибромпропан 147
2,6-Дибутилфенол 495
Дигидроперекись *м*-диизопропилбензола 481, 486, 489
Дигидроурацил 132
Диглиоксали 562—568
1,3-Диглиоксалилбензола дигидрат, синтез 563, 566—567
1,4-Диглиоксалилбензола дигидрат, синтез 563, 566—567
4,4-Диглиоксалилдифенилоксида дигидрат, синтез 563, 567
4,4-Диглиоксалилдифенилсульфида дигидрат, синтез 563, 566—567
5,5'-Диизатил 563
5,5'-Диизатиловый эфир 563
м-Диизопропилбензол 481
Диизоцианатобутен-2, синтез 320, 332
Диизоцианатобутин-2, синтез 320
2,2'-Диизоцианатодиэтилкарбонат 315
2,6-Диизоцианатопиридин, синтез 334
Диизоцианатоциклогексаны, синтез 349, 354
Диизоцианаты
алифатические 292, 335
— азотсодержащие 298—299
— ненасыщенные 295
— серусодержащие 297
— с простыми эфирными связями 295—296
— с сложными эфирными связями 296—297
арилалифатические 30
ароматические 300—307
анализ 354—356

перфторированные 349
получение полимеров 348—354
реакции 336—348
— катализаторы 341—342
реакционная способность 340
свойства физические 292
синтез 291, 310—336
содержащие As 309
— B 308
— P 309
— Sb 309
— Si 308
— Sn 308
— сульфонильную группу 309
токсичность 357—358
циклоалифатические 293—295
3,3′-Димеркаптобензидин
дихлоргидрат 575, 579
получение полимеров 576, 579
синтез 576, 579
Димеркаптометан 539
1,3-Диметиламино-4,6-диаминобензол
получение полимеров 570
синтез 570, 571—572
N,N′-Диметил-1,6-гексаметилендиамин
оценка чистоты 187
синтез 155—156
4,4-Диметил-1,7-гептаметилендиамин
свойства физические 180—181
синтез 159—160
Диметил-2-иодизофталат, димеризация 559
2,5-Диметилпиперазин
свойства физические 180
синтез 174—176
2,6-Диметилпиперазин
свойства физические 180
синтез 176—177
Диметилтерефталат
очистка 392—393
растворимость 415
свойства физические 414
синтез 390—391
3,3′-Диметокси-4,4′-дифенилдиизоцианат, синтез 328
3,3′-Динитробензидин 569
6,7-Динитро-2,3-диоксихиноксалин 576
6,7-Динитро-2,3-дифеноксихиноксалин 576
Диоксатиазолы 334
2,6-Диоксиантрацен 565
3,3′-Диоксибензидин
получение полимеров 575, 581
синтез 575, 581, 600
м-Диоксибензол см. Резорцин
п-Диоксибензол см. Гидрохинон
4,4′-Диоксибензофенон, синтез 490
2,4-Диокси-*п*-бензохинон 563
2,5-Диокси-*п*-бензохинон, синтез 565—566
1,4-Диоксибицикло-2,2,2-октан 325
4,4′-Диоксидифенил 493
4,4′-Диоксидифенилсульфон см. Бисфенол
2,5-Диокси-3,6-дихлор-*п*-бензохинон 563
Диоксиметилциклогексан, синтез 224
2,5-Диокси-3,6-дифтор-*п*-бензохинон, синтез 563, 565, 566
2,5-Диокси-3,6-хлор-*п*-бензохинон, синтез 565—566
Диоксиметилциклогексаны 224—225, 231
1,3-Диоксолан 526
Диолы см. также Гликоли
α- 211—214
анализ 233
арилалифатические 227
β- 215—218
высшие 218—222
γ- 218—222
растворимость 230
свойства физические (табл.) 230—232
синтез 211—227
циклоалифатические 222—226
Дипиколиновая кислота, синтез 401
Диспропорционирование бензоата калия 382
1,3-Дифениламино-4,6-диаминобензол
получение полимеров 570
синтез 570, 571—572
1,3-Ди(фенилглиоксалил)бензол, синтез 585
1,4-Ди(фенилглиоксалил)бензол, синтез 585
4,4′-Ди(фенилглиоксалил)дифенил см. 4,4′-Дибензил
4,4′-Ди(фенилглиоксалил)дифенилметан, синтез 586
4,4′-Ди(фенилглиоксалил)дифенилоксид см. 4,4′-Дибензилоксид
4,4′-Ди(фенилглиоксалил)дифенилсульфид, синтез 586—587
4,4′-Дифенилдикарбоновая кислота
свойства физические 415—416
синтез 399—400
хлорангидрид 396
2,2′-Дифенилдисульфокислота, синтез 407
4,4′-Дифенилдисульфокислота
свойства физические 418
синтез 405—408
4,4′-Дифенилдисульфохлорид, синтез 397, 398
4,4′-Дифенилметандиизоцианат 291
синтез 312, 326, 328, 352, 353
токсичность 357, 358
2,5-Дифенил-1,3,4-оксадиазол 321
4,4′-Дифенилсульфондикарбоновая кислота
свойства физические 416
синтез 400—401
хлорангидрид 396
3,3′,4,4′-Дифенилоксидтетракарбоновая кислота, диангидрид
получение полимеров 533
синтез 533, 560
3,3′,4,4′-Дифенилсульфонтетракарбоновая кислота, диангидрид
получение полимеров 533
синтез 533, 560—561
2,2′,3,3′-Дифенилтетракарбоновая кислота, диангидрид
получение полимеров 533
синтез 533, 559—560
2,2′,6,6′-Дифенилтетракарбоновая кислота, диангидрид
получение полимеров 553
синтез 553, 559
2,3,5,6-Дифенилтетракарбоновая кислота, диангидрид
получение полимеров 553
синтез 533, 558

3,3′,4,4′-Дифенилтетракарбоновая кислота, диангидрид
получение полимеров 553
синтез 553, 555—556
4′,4″-Дифенилфталиддикарбоновая кислота
синтез 420—421
хлорангидриды 422
эфиры 421
3,3″,4,4″-Дифенилфталидтетракарбоновая кислота, диангидрид
получение полимеров 584
синтез 583—584
Дифеновая кислота
синтез 398—399
эфиры, свойства 416
Дифеновый ангидрид 398
Дихлорацетальдегид 533
1,4-Дихлорбутан 152
4,4′-Дихлордифенил 494
4,4′-Дихлордифенилсульфон, синтез 477, 478, 503
1,3-Дихлорпропан 147
Дихлорфосфорилизоцианат, синтез 326
Дицианат 71
1,4-Дицианобутен-2 152, 154
4,4′-Дициано-3,3′-диметилдифенил 555
4,4′-Дициклогексилметандиизоцианат 291
синтез 331
Диэтиленгликоль
растворимость 232
свойства физические 230, 231
Диэтиленгликоль-бисалилкарбонат 504
Диэтилмалонат, синтез 26—27
Диэфиры фталевой кислоты
свойства физические 413
синтез 389—390, 421
1,12-Додекаметилендиамин
оценка чистоты 192
свойства физические 180, 181
синтез 165—167
Додекандикарбоновая кислота
анализ 82
очистка 81
полиамиды 82
полиэфиры 82
получение полимеров 82
производные 77
растворимость 81
свойства физические 81
— химические 77
синтез 76, 77—81
токсичность 82
Додекандиол-1,12, свойства физические 230
Дункана и *Видигера* синтез бисфенола А 468

Енамины 351

Изобутилизоцианат, синтез 319
Изобутилмочевина 319
β-Изовалеролактон
свойства физические 279
синтез 258
γ-Изокапролактон
свойства физические 27
синтез 261
ε-Изопеларгонолактон, синтез 270
м-Изопропилфенол 432
Изофталевая кислота
анализ 410—411
бисамидразон 599
объем производства 387
очистка 387
свойства физические 413—414
синтез 383, 386
хлорангидрид 450
Изоцианатобензоилхлорид, синтез 316
4-Изоцианатобензолсульфонилизоцианат, синтез 316, 332
6-Изоцианатокапроилхлорид 334
Изоцианатосульфохлорид, синтез 316
Илон 470
2-Имидазолидинон-N-карбонилхлорид 329
Имидазолины 87
Иодбутилизоцианаты, синтез 322
Итаконовая кислота 11

Камле синтез резорцина 484—485
γ-Каприлолактон
свойства физические 280
синтез 269, 271
ε-Каприлолактон
свойства физические 280
синтез 269
η-Каприлолактон
свойства физические 280
синтез 269
γ-Капринолактон 271
γ-Капролактон
свойства физические 279
синтез 259
δ-Капролактон
свойства физические 279
синтез 260
ε-Капролактон
получение полимеров 283
свойства физические 279
синтез 260
Каптон 440
Карбоксилирование 73—74, 80, 98
Карбоксистеариновая кислота 94
Карбонилдиизоцианат
получение полимеров 320, 351
синтез 320
Карбонилдиимидазол 319
Карбонилирование 21, 32, 51
N-Карбонилхлорид 315
Карбонильные соединения 520—548
галогенсодержащие 532—534
очистка 523, 530, 532, 537—538
получение полимеров 524—526, 530—531, 537
свойства физические 523, 529, 532, 534, 537
— химические 527—528, 534—536
синтез 521—522, 528—529, 531—532, 536—537
Кардовые ароматические диамины 455—462
Кардовые бисфенолы 508—512
Кардовые дикарбоновые кислоты 420, 421, 422
Кетоны циклические, получение 13
Кетополимеры 351
Киана 77, 82

Кислоты дикарбоновые
алифатические 9—101
— ангидриды 13
— бисамидразоны 597
— димерные, анализ 89—90
— — полиэфиры 87
— — свойства физические 89
— — — химические 86—87
— — синтез 86, 87—88
— — соли 87
— — токсичность 90
— кетоны 13
— насыщенные 10, 17
— ненасыщенные 11, 17, 79
— — оксосинтез 95
— номенклатура 10—12
— окислительное разложение 13
— полуэфиры 13, 19
— реакция циклизации 13
— свойства физические 16
— синтез 14—15
— токсичность 17
— циклические 11—12
— C_{19}, анализ 100
— — полиамиды 100
— — полиэфиры 100
— — получение полимеров 100
— — применение 91
— — свойства физические 99—100
— — — химические 82
— — синтез 92—99
— — токсичность 100
— — эфиры 92
ароматические 367—422
— анализ 408—411
— бисамидразоны 597
— диантраниловые 594—597
— дисульфоновые 405—408
— кардовые 420—422
— кислотность 419
— очистка 392—393
— свойства физические 411—420
— синтез 367, 372
— хлорангидриды 393—398, 422
— эфиры 388—393
Кислоты тетракарбоновые 551—562
диангидриды 581—584
Конволвулиновая кислота
свойства физические 278
синтез 273
Конденсация электролитическая 14
Коха реакция 93
Кружалова и *Федоровой* синтез 489
Курциуса перегруппировка 135, 317
Ксилиленгликоль
свойства физические 231
синтез 227
Ксилилендиамин
оценка чистоты 187
получение полимеров 197
свойства физические 180, 181
синтез 126, 137, 177—179
Ксилилендиизоцианат 291
синтез 313, 328, 335
токсичность 358

Лескероловая кислота 80
Лоссена перегруппировка 317—318
Лактид
получение полимеров 281
свойства физические 279
синтез 254
Лактоны
высшие 280
получение полимеров 282—284
свойства физические 279—280
синтез 253—261, 266, 269—271, 274

Майера и *Шнелла* синтез бисфенола С 471
Малеиновая кислота 11
ангидрид, синтез 401
Малоновая кислота 10
анализ 29
ангидрид 26
галогенпроизводные 26
окисление 26
получение полимеров 30
разложение 25
растворимость 28, 29
свойства физические 28—29
— химические 25
синтез 25, 26—28, 49
— стабильность 9, 25
— токсичность 29
хлорангидриды 27
эфиры 26
Масляный альдегид
свойства физические 532
синтез 531
Мезоксалевая кислота, синтез 26
п-Ментан-1,8-диизоцианат, синтез 314, 325, 331
2-Метил-3,3-*бис*-(4′-оксифенил)фталимидин 509
Метилдиаминоциклогексан
свойства физические 180, 181
синтез 171
N-Метилдифениламин-4,4′-диизоцианат, синтез 334
5,5′-Метилен-*бис*-(2-аминобензамид) 576
Метиленгликоль, свойства химические 207
Метилендиантрониловая кислота, синтез 596—597
Метил-2-имидазолидинон-N-карбонилхлорид 329
ζ-Метил-ε-пеларгонолактон
свойства физические 280
синтез 271
Метилпиперазин, синтез 126, 127, 135—136, 173—174
3-Метокси-4,4′-диизоцианатодифенилметан, синтез 333
Миндальная кислота
свойства физические 277
синтез 267
Молочная кислота
получение полимеров 281
свойства физические 275
синтез 253—254
Мондур 353
Моноадипонитроловая кислота 45, 46
Моногидроперекись *м*-диизопропилбензола 481
Моноэфиры фталевой кислоты, синтез 388—389

Найлон см. также Полиамиды
получение 54, 70, 76, 77, 85, 196
свойства физические 197

Нафталевый ангидрид, синтез 401
Нафталимид 557
1,5-Нафталиндиизоцианат, синтез 291, 313
Нафталиндикарбоновые кислоты
растворимость 418
свойства физические 417
синтез 401—403
1,2,4,5-Нафталинтетракарбоновая кислота, диангидрид
получение полимеров 561
синтез 561
1,2,5,6-Нафталинтетракарбоновая кислота, диангидрид
получение полимеров 569
синтез 561
1,4,5,8-Нафталинтетракарбоновая кислота, диангидрид
получение полимеров 553, 562
свойства физические 557
синтез 553, 556, 562, 582—583
2,3,6,7-Нафталинтетракарбоновая кислота, диангидрид
очистка 558
синтез 557
Неопентилгликоль
свойства физические 230
синтез 216
Нонаметилендиизоцианат, синтез 330
Нонандиол-1,9, свойства физические 230
Норкамфорная кислота 11
Нуклеофильные реакции 336—342
ускорение 340—342

Обмена реакции 322—324
Озонирование 274, 398
Озонолиз 51, 61, 64, 74, 78—79, 83
Окисление
адипиновой кислоты 37, 41
акролеина 33, 534
6-аминокапроновой кислоты 33
аценафтена 401
бегенолевой кислоты 82
бутандиола-1,4 33
бутиролактона 33
гидрохинона 487
гликолей 14
глутаровой кислоты 37, 41
— альдегида 38
5,6-диалкилаценафтена 556
диалкилбензолов 384
дикарбоновых кислот 13, 33
2,3-диметилнафталина 402, 403
диметилового эфира 522
2,6-диметилпиридина 403
1,9-диметоксинонана 66
α,α'-диоксиадипината 33
9,10-диоксиоктадекандикарбоновой кислоты 61
дитиолов 421
4,4'-дитиолсульфона 400
ди-*n*-толилсульфона 401
4'4"-дитолилфталида 420—421
изотиоцианатов 324
изоцианидов 324
касторового масла 57, 61
кетонов циклических 14
капролактона 47
o-ксилола 372—375
n-ксилола 378—381, 383—384, 392
2,6-лутидина 403, 404
метилолеата 66
2,6-метилпиридина 403
4-метилциклогексанола 47
моносахаридов 20
нафталевого ангидрида 402
оксиадипальдегида 38
оксиглутарата натрия 33
оксикапроновой кислоты 51
12-оксиоктадекановой кислоты 80
олеиновой кислоты 37, 57, 61, 64—66
олефинов 214
парафинов 33
пирена 556, 559
продукта конденсации 3,4-диметилфенола и 3,4-диметилбромбензола 550
пропилена 21
пропиолактона 27
рицинолевой кислоты 57, 59, 61, 71—73
сабиновой кислоты 77
сахаров 17
себациновой кислоты 37
стеариновой кислоты 37, 57
тетрагидропирана 38
тетрагидрофурана 33
тетрагидрофурилового спирта 33, 38
тетрагидротиофена 33
3,3',4,4'-тетраметилдифенилсульфона 560
тиофена 33
n-толилсульфоната калия 268
углеводородов 14, 20, 42, 43, 521—522, 528
— ароматических 369—372
— — катализаторы 371
угля 33
фенантрена 398, 399
формилстеариновой кислоты 97
хлорциклогексана 47
2-цианоциклопентанона 38
циклогексана 40, 41—44, 51
циклогександиола 47, 49
циклогексанола 40, 46, 47, 51
циклогексанона 51
циклогексена 40, 47, 49, 51
циклогексиламина 47
циклогексилацетата 47
циклогексилнитрита 49
циклогексилсульфатов 47
циклодекана 74
циклододеканола 77
циклододеканона 77
циклооктана 57, 58
циклооктанона 269
циклопентана 37, 38
циклопентандиола-1,5 38
циклопентанола 33, 38, 44, 48
циклопентанона 33, 37, 44, 48
n-цимола 392
эпоксициклогексана 47
эруковой кислоты 82, 83
— — метилового эфира 84
этанола 528
этилена 18, 212, 529
этиленгликоля 18
яблочной кислоты 25
ялапиновой кислоты 70
янтарной кислоты 31, 33

2-Оксиадипальдегид 535
Оксиацетонитрил 140—141
о-Оксибензойная кислота
получение полимеров 284—285
свойства физические 277
синтез 261—262
м-Оксибензойная кислота
получение полимеров 284—285
свойства физические 277
синтез 262—263
п-Оксибензойная кислота
получение диоксибензофенона 492—493
— полимеров 284—285
свойства физические 277
синтез 263—264
α-Оксивалерьяновая кислота
свойства физические 276
синтез 257
β-Оксивалерьяновая кислота
свойства физические 276
синтез 257
γ-Оксивалерьяновая кислота, свойства физические 276
11-Оксигексадекановая кислота
свойства физические 278
синтез 274
16-Оксигексадекановая кислота
свойства физические 278
синтез 274
α-Оксиизовалерьяновая кислота
свойства физические 276
синтез 258
β-Оксиизовалерьяновая кислота
свойства физические 276
синтез 258
α-Оксикаприловая кислота
свойства физические 278
синтез 268
β-Оксикаприловая кислота, синтез 268
η-Оксикаприловая кислота, синтез 269
ε-Оксикаприловая кислота
свойства физические 278
синтез 269
α-Оксикаприновая кислота, синтез 270
β-Оксикаприновая кислота, синтез 271
ω-Оксикаприновая кислота
свойства физические 278
синтез 271
α-Оксикапроновая кислота
свойства физические 276
синтез 259
β-Оксикапроновая кислота
свойства физические 276
синтез 259
ε-Оксикапроновая кислота
получение полимеров 282
синтез 43, 48, 51, 260
Оксикислоты
ароматические 284—286
получение полимеров 281—282, 284—286
свойства физические 275—278
синтез 248—276
α-Оксимасляная кислота
свойства физические 275
синтез 255—256
β-Оксимасляная кислота
получение полимеров 281
свойства физические 275
синтез 256
γ-Оксимасляная кислота
получение полимеров 281
свойства физические 275
синтез 256
ω-Оксипеларгоновая кислота
свойства физические 278
синтез 270
11-Оксипентадекановая кислота
свойства физические 278
синтез 273
15-Оксипентадекановая кислота
свойства физические 278
синтез 273
Оксипивалиновая кислота
свойства физические 276
синтез 258—259
3-Оксипропионовый ангидрид 535
14-Окситетрадекановая кислота, синтез 273
13-Окситридекановая кислота, синтез 272
ω-Оксиундекановая кислота
свойства физические 278
синтез 271
α-Оксифенилгидразин 564
β-(*п*-Оксифенил)пропановая кислота, синтез 270
2-Оксифенилуксусная кислота
свойства физические 277
синтез 267
3-Оксифенилуксусная кислота
свойства физические 277
синтез 268
4-Оксифенилуксусная кислота
свойства физические 277
синтез 268
Оксихиноны 562—568
1-Оксициклогексанкарбоновая кислота
свойства физические 277
синтез 264
2-Оксициклогексанкарбоновая кислота, синтез 264
3-Оксициклогексанкарбоновая кислота, синтез 264
4-Оксициклогексанкарбоновая кислота, синтез 265
8-Окси-8-циклогексилдекановая кислота, синтез 273
7-Окси-7-циклогексилнонановая кислота, синтез 273
9-Окси-9-циклогексилундекановая кислота, синтез 273
α-Оксиэнантовая кислота
димерный лактон 267
синтез 266
β-Оксиэнантовая кислота, синтез 266
ζ-Оксиэнантовая кислота, синтез 266
2-(β-Оксиэтил)-3,3-*бис*-(4'-оксифенил)фталимидин 510
4-Оксононандикарбоновая кислота 67
Оксосинтез 88, 94—98, 531
1,8-Октаметилендиамин
оценка чистоты 192
получение полимеров 197
свойства физические 180, 181
синтез 160—163
Октандиол-1,8, свойства физические 230
втор-Октилфталат
очистка 382—393
синтез 389
Отщепления реакции 325

Партянского синтез бисфенола F 473
Пенопласты жесткие 353
Пенополиуренаты 352
1,5-Пентаметилендиамин
оценка чистоты 187, 192
получение полимеров 197
синтез 146—148
токсичность 194—195
Пентаметилендиизоцианат, синтез 330, 335
Пентандиол-1,4
свойства физические 230
синтез 219—220
Пентандиол-1,5
получение полимеров 236
растворимость 232
синтез 535
3,4,9,10-Перилентетракарбоновая кислота, диангидрид
получение полимеров 553, 562
синтез 553, 557, 562
Пероксидный синтез 79
Перфторальдегиды 546—548
получение полимеров 547
свойства физические 547—548
синтез 546—547
Перфторметилалкилтиокетон
свойства физические 548
синтез 546—547
Перфтортиоацетилфторид, синтез 546
Перфтортиокетоны
получение полимеров 547
свойства физические 547—548
синтез 546—547
Пимелиновая кислота 10
анализ 56
полиамиды 57
полиэфиры 57
получение полимеров 57
производные 54
разложение 54
растворимость 56
свойства физические 56
— химические 54
синтез 54, 55, 64, 65
токсичность 57
Пиновая кислота 12
Пиперазин
получение полимеров 197
свойства физические 180, 181
синтез 126, 127, 135—136, 171—173
токсичность 195
2,3,5,6-Пиразинтетракарбоновая кислота, диангидрид
получение полимеров 561, 562
синтез 561, 562
4,5,9,10-Пирентетракетон
очистка 564
синтез 563, 564
токсичность 564
2,3-Пиридиндикарбоновая кислота, бисамидразон 599
2,6-Пиридиндикарбоновая кислота
свойства физические 418
синтез 403—405
2,3,5,6-Пиридинтетракарбоновая кислота, диангидрид
получение полимеров 561
синтез 561
Пиромеллитовая кислота
диангидрид, очистка 554
— получение полимеров 551, 553
— свойства физические 554
— синтез 581—582
— токсичность 554
свойства физические 554
синтез 534, 562
2,3,5,5-Пирролидинтетракарбоновая кислота, диангидрид
получение полимеров 561
синтез 561
Пирролидон 145
Полиадипамиды 188—189
Полиамидоаминокислота 552
Полиамидоимиды 354
Полиамидокислота 453, 552
Полиамиды
азелаиновой кислоты 70
диаминов алифатических 186—191, 196—198
— ароматических 450—453
брассиловой кислоты 85—86
диизоцианатов 349, 351
дикарбоновых кислот ароматических 420
— — с C_{19} 100
димерных кислот 90—91
додекандикарбоновой кислоты 82
пимелиновой кислоты 57
пробковой кислоты 61
себациновой кислоты 76
щавелевой кислоты 24—25
янтарной кислоты 36—37
Полиалкиленазелаты 70
Полиалкиленпимелинаты 57
Полиалкиленсебацинаты 76
Полиангидриды 41
Полиарилаты 504
Полиарилоксисиланы 507
Полиаролеин-*симм*-триазолы 597
Полиацетали 240, 524, 531, 533
Полиацетальдегид 526
Полибензимидазолы 568
Полибензоксазиноны 580
Полибензоксазолы 420, 581
Полибензтиазолы 579, 580
Полигексаметиленадипамид 186—187
Полигексаметиленоксамид, получение 24
Полигетероарилены 351, 354
Полигидантоины 354
Полигликолевая кислота 284
Полиглутарамиды 39
Полиглутараты 39
Полидигидрохиноксалин 562
Полиизоцианураты 354
Полиимидазопирролоны 568
Полиимиды 450, 453—454, 551, 552
Полииминоимидазолидиндионы 354
Поликарбимиды 354
Поликарбодиимиды 352
Поликарбонатоуретаномочевины 505
Поликарбонатоуретаны 505
Поликарбонатоэфиры 505
Поликарбонаты 238, 241, 502
Поликетоны 420
Поликонденсация
межфазная 39, 187—190, 350, 453
для оценки чистоты мономеров 186—192

в расплаве 186—187
в растворе 190—192
Полимеризация твердофазная 540
Полимеры
на основе дипропиолатов 507
— циклических силазанов 507
с триазиновыми циклами 506
фосфонитрильные 507
Полиметилендиолы 13
Полимолочная кислота 284
Полимочевины 192, 199—200, 351, 354, 450, 451, 454
Полинонаметиленмочевина (урилон) 70
Полиоксадиазиндион-2,4 351—352
Полиоксадиазолы 420
Полиоксазолидиноны 354
Поли-2-оксазолидоны 351
Полиоксамиды 24—25
α-Полиоксиметилен 524, 526
Полиоксипентаноил 283
Поли-β-оксипропаноил 283
Полиоксиэфиры 502, 505
Полиортокарбонат 505
Полипарабановые кислоты 354
Полипиромеллитимиды 450
Полисемикарбазиды 350
Полисилоксаны 503
Полисульфонамиды 200
Полисульфонамидомочевины 350
Полисульфонаты 505
Политерефталамиды 187—188, 191—192
Политиоацетон 542
Политиокарбонат 505
Политиокарбонилфторид 542
Политиоформальдегид 538, 539
Поли-1,2,4-триазины 597
Поли-*симм*-триазолины 597
Поли-*симм*-триазолы 597
Полиуретаномочевины 190
Полиуретаны 189, 198—199, 206, 239—241, 353, 354, 450, 451, 504
Поли-3,3′-*п*-фенилен-6′,6-бисхиназолиндон 351
Поли-*м*-фениленизофталамид 450
Полифеноксазины лестничные 579
Полиформаль 505
Полиформальдегид 524—526
Полифтораль 533
Полихиназолиндионы 354
Полихиназолоны 580
Полихиноксалины 562, 568
лестничные 577, 578
Полихлораль 533
Полиэтиленмалонат, получение 30
Полиэфироамиды 100, 505, 507
Полиэфироангидриды 505
Полиэфироимиды 506
Полиэфиросульфонаты 505
Полиэфироуретаны 350
Полиэфиры
азелаиновой кислоты 70
адипиновой кислоты 54
алкидные 235—236
бисфенолов 503
бисхлорформиатов 242
волокнообразующие 236—238
гликолей 206, 235—240
дикарбоновых кислот ароматических 420
— — с C_{19} 100
димерных кислот 87, 90
4,4′-дифенилсульфондикарбоновой кислоты 400
додекандикарбоновой кислоты 82
малоновой кислоты 30
ненасыщенные 235
оксикислот 281—282, 284—286
— применение 286—287
пимелиновой кислоты 57
пробковой кислоты 61
простые 240
сложные 24—25
температура плавления 237
щавелевой кислоты 24
янтарной кислоты 35—36
Полуран 239
Полуэфиры 13, 27, 77
Преполимер 30
Принса реакция 217—218
Присоединения реакции 322—324
Пробковая кислота 10
анализ 61
полиамид 61
полиангидрид 58
полиэфир 61
получение полимеров 61
растворимость 60
свойства физические 60
— химические 57—58
синтез 57, 58—60, 64, 65
стабильность 9
токсичность 61
Пропиленгликоль (триметиленгликоль)
получение полимеров 235, 236
растворимость 232
свойства физические 230, 231
синтез 212—213, 214
1,2-Пропилендиамин
оценка чистоты 187
свойства физические 180, 181
синтез 126, 142
токсичность 194—195
1,3-Пропилендиамин
оценка чистоты 187, 192
свойства физические 180, 181
синтез 126, 142—144
токсичность 194—195
1,2-Пропилендиизоцианат, синтез 329—330
β-Пропиолактон
получение полимеров 283
свойства физические 279
синтез 255

Реппе реакция 58—59, 98
Реппе и *Магина* синтез гидрохинона 487, 490
Реформатского реакция 250
Резорцин
анализ 498
очистка 483
синтез 480, 483—485
токсичность 483
Рицинолевая кислота 57, 59, 61, 71—73, 247, 281
Роулена реакция 94

Сабиновая (ω-оксиундекановая) кислота
свойства физические 278
синтез 272

Салициловая кислота
получение полимеров 284—285
свойства физические 277
синтез 261—262
Себациновая кислота 10
анализ 76
окисление 71
полиамид 76
полиангидрид 71
получение полимеров 76
производные 71
разложение 70
растворимость 75
свойства физические 75—76
синтез 70, 71—74
стабильность 9, 70, 71
токсичность 76
Селькон 520
«Скрытые» изоцианаты 318
Сополимеры
дикарбоновых кислот 39
поликарбоната и полисилоксана 503
привитые 506
стирола, поликарбоната, бисфенола А и диаллилдиана 506
«упорядоченные» 442
Спандекс 199
Стоссера и *Зоммерфельда* синтез бисфенола А 469
Сульфирование 483
Сульфониламид 316
Сульфонилдиизоцианат, синтез 309, 332
Сульфонилизоцианат, синтез 315—316
Супрасек 353

Тапсиновая кислота 10
Тексин 353
Терефталевая кислота
анализ 411
бисамидразон 598
очистка 384—386
свойства физические 413—414
синтез 377—384
соли 381—382, 384
как сомономер 504
эфиры 390—395
хлорангидрид 394—395
Терефталоилдиизоцианат, синтез 332
Тетрабромбисфенол А, синтез 496—497
3,3′,5,5′-Тетра-*трет*-бутилдифенохинон 495
Тетрагидрофталевая кислота 11
1,2,5,6-Тетракетоантрацен
1,5-диоксим 565
синтез 563, 565
Тетракетоны 562—568, 584—588
Тетраметилендиизоцианат, синтез 332
2,2,4,4-Тетраметилциклобутандиол-1,3, получение полимеров 235
3,3,6,6-Тетраметил-1,2,4,5-циклогексантетракетон, синтез 563, 564—565
1,2,5,6-Тетраминоантрахинон 570
1,2,4,5-Тетраминобензол
получение полимеров 570
синтез 570, 571
3,3′,4,4′-Тетраминобензофенон 570
2,3,6,7-Тетраминодибензодиоксан
получение полимеров 570
синтез 570, 575
2,3,7,8-Тетраминодибензофуран, синтез 591—592
3,3′,4,4′-Тетраминодифенилметан, синтез 589—590
3,3′,4,4′-Тетраминодифенилоксид
получение полимеров 570
синтез 570, 574, 588—589
3′,3″,4′,4″-Тетрамино(дифениловый эфир) гидрохинона см. 1,4-*Бис*-(3,4-диаминофенокси)бензол
3,3′,4,4′-Тетраминодифенилсульфид
получение полимеров 570
синтез 570, 572—573
3,3′,4,4′-Тетраминодифенилсульфон
получение полимеров 570
синтез 570, 572—574
1,2,5,6-Тетраминонафталин 570
1,4,5,8-Тетраминонафталин
получение полимеров 570
синтез 570, 574
2,3,5,6-Тетраминопиридина трихлоргидрат, синтез 590
Тетрамины 588—594
реакционная способность 593—594
синтез 588—593
1,2,5,6-Тетраоксиантрахинон 576
1,2,4,5-Тетраоксибензол 576
2,3,5,6-Тетраокси-*п*-бензохинон 576
2,2′,3,3′-Тетраокси-6,6′-бисхиноксалин
получение полимеров 575
синтез 575, 576, 577, 578
3,3′,4,4′-Тетраоксидифенил 576
2,3,6,7-Тетраокси-1,4,5,8-тетразоантрацен
получение полимеров 575
синтез 575, 577, 578
2,3,6,7-Тетраокситиоантрен 576
2,2′,3,3′-Тетрафенокси-6,6′-бисхиноксалин
получение полимеров 575
синтез 575, 576
2,3,6,7-Тетрафенокси-1,4,5,8-тетразоантрацен 575, 577, 578
Тетрафтор-*м*-фенилендиизоцианат, синтез 333
Тетрахлорбисфенол А, синтез 474—475
2,2′,3,3′-Тетрахлор-6,6′-бисхиноксалин
получение полимеров 575
синтез 575, 576
2,3,6,7-Тетрахлор-1,4,5,8-нафталинтетракарбоновая кислота, диангидрид
получение полимеров 561
синтез 561
2,3,6,7-Тетрахлор-1,4,5,8-тетразоантрацен 575—578
1,2,4,5-Тетрацианбензол 576
Тетраэтиленгликоль, 230
Тиадиазиндионы 321
Тиазолиндион-4,5 321
Тиоаллофанаты 319
Тиоацетон
получение полимеров 541—542
свойства физические 542
синтез 540, 541
стабильность 540
токсичность
Тиоацилизоцианаты
димеризация 346
синтез 321
Тиокарбонилфторид
получение полимеров 545—546
синтез 542—544

Тиокарбонильные соединения 538—548
получение полимеров 539, 541—542, 545, 547
свойства физические 539—540, 547—548
синтез 539, 541, 543—544, 546—547
токсичность 539, 542
фторированные 546—548
2,3,4,5-Тиофентетракарбоновая кислота
диангидрид 561
получение полимеров 561
синтез 561
Тиоформальдегид
получение полимеров 538, 539
свойства физические 540
синтез 538, 539
токсичность 539
Тиофосген 543
Толидиндиизоцианат, синтез 312—313
Толуилендиамин 327
Толуилендиизоцианат 291
анализ 355
очистка 327
получение полимеров 349, 351, 352
синтез 311, 325, 327
токсичность 357, 358
п-**Толуолсульфотрихлорфосфазен**, синтез 326
Трауматовая кислота 81
1,3,5-Триазинилдиизоцианаты, синтез 334
Три-*н*-бутилоловоизоцианат, синтез 319
Триизобутилсурьмадиизоцианат, синтез 332—333
Триметиленгликоль 209
свойства физические 230, 231
2,2,4-Триметилпентандиол
получение полимеров 235
свойства физические 230
синтез 216—217
Триоксан 525, 526
1,3,5-Триоксепан 526
Трисфенол 466
Тритиан 539
Тритиоацетон 541
Трифенилмышьякдиизоцианат, синтез 333
Трифторметилизоцианат, синтез 324
Трифторметилфенилендиизоцианат, синтез 333
Трихлорфосфазены 323
Трихлорциануровая кислота 320
Триэтиленгликоль, свойства физические 230, 231

Угольная кислота 10
Ундекандиол-1,11, свойства физические 230

Фарнхэма и *Клозека* синтез бисфенола F 473
1,8,9,10-Фенантрентетракарбоновая кислота, диангидрид 561
Фенилантрахинон 494
2-Фенил-3,3-*бис*-(4′-карбоксифенил)фталимидин, синтез 421
2-Фенил-3,3-*бис*-(4′-оксифенил)фталимидин 511
N,N′-*м*-Фенилен-*бис*-(*м*-аминобензамид)
синтез 443—444
токсичность 445
N,N′-*м*-Фенилен-*бис*-(*п*-аминобензамид), свойства физические 442
2,2-*м*-Фенилен-*бис*-(5-аминобензоксазол), свойства физические 443
2,2′-*п*-Фенилен-*бис*-(5-аминобензоксазол)
свойства физические 443
синтез 449
2,2′-*м*-Фенилен-*бис*-(5-аминобензтиазол), свойства физические 443
о-**Фенилендиамин**
анализ 432
объем производства 428
свойства физические 429
— химические 430
синтез 431—432
токсичность 432
м-**Фенилендиамин**
анализ 434
объем производства 428
очистка 434
получение полимеров 451
свойства физические 429
синтез 433
токсичность 434
п-**Фенилендиамин**
анализ 437
константа ионизации 459
объем производства 428
получение полимеров 451
свойства физические 429
синтез 434—435
стабильность 449
токсичность 437
м-**Фенилендиизоцианат**, синтез 334
п-**Фенилендиизоцианат**
получение полимеров 351
синтез 328
токсичность 358
Фенилендиуксусная кислота 585
Фенилизоцианат, синтез 318, 321, 326
Фенилпропионовая кислота, димеризация 558
Фенилфосфиновая кислота, дихлорангидрид 504
Фенолантрон, синтез 421, 422, 512
Фенолфлуорен 511
Фенолфталеин
анилид 511
имид 508
как кардовый мономер 508
очистка 476
синтез 475—476
Формальдегид
газообразный 523
жидкий 524
очистка 523—524
получение полимеров 524—526, 536
свойства физические 523, 524
синтез 521—522
стабильность 522
Формиат натрия, разложение 20
Фосфинимид 323
Фосфоримидаты 323
Фриделя — Крафтса реакция 326
Фталевая кислота
растворимость 412
свойства физические 412, 413
синтез 368, 372, 383
хлорангидрид 395
эфиры 388—390

Фталевый ангидрид
анализ 409
объем производства 369
очистка 376—377
растворимость 412
свойства физические 412—413
синтез 368, 401
— лабораторный 372—376
— промышленный 369—371
Фтораль 533
Фторкислоты высшие 546—548
Фумаровая кислота
свойства физические 10
как сомономер 504
2,3,4,5-Фурантетракарбоновая кислота, диангидрид 562

Хемигум 353
ω-Хлоралкиленизоцианаты, синтез 311
Хлораль 528
Хлорацетальдегид
получение полимеров 533
свойства физические 534
синтез 533
Хлорендиновая кислота 12
Хлоризоцианат 320
Хлорформамидаты 324
Хлорформамидин-N-карбонилхлориды 326
Хлорформамиды 325
2-(β-Хлорэтил)-3,3-*бис*-(4′-оксифенил)фталимидин 510

Цианирование 32
Циклизация 13
Циклобутандиол 225, 231
1,2,3,4-Циклобутантетракарбоновая кислота, диангидрид 562
Циклогександиол-1,2 226, 231
Циклогександиол-1,3 222—223, 231
Циклогександиол-1,4 223—224, 231
Циклогексанона перекись, разложение 79
1,2,3,4-Циклогексантетракарбоновая кислота 562
Циклогексилнитрит 49
1,2,3,4-Циклопентантетракарбоновая кислота, диангидрид 561
Циклополимеры 349, 354
Циклоприсоединения реакции 343—348
1,1,2,2-Циклопропантетракарбоновая кислота, диангидрид 562
Цитраконовая кислота 11

Шмидта реакция 132—133

Щавелевая кислота 10
анализ 23
декарбоксилирование 18, 24
окисление 19
полиамиды 24—25
полиэфиры 24
получение полимеров 24—25
полуэфиры 19
разложение фотохимическое 19
растворимость 21—22
свойства физические 21—22
— химические 18—19
синтез 17, 18, 19—21, 49
стабильность 9, 18
токсичность 23
хлорангидрид 19
Щелочное плавление 19, 67, 71, 80, 248, 250, 251, 483, 493, 598

Экзальтолид 274, 280
Эконол 247, 285—287
Электролиз 73, 80
Энантовый альдегид 531, 532
ζ-Энантолактон 266, 280
ε-Энантолактон 266, 280
γ-Энантолактон 266, 280
Эозин 480
Эпитиосоединения как отвердители 505
Эпоксидные смолы 502
Эстан 353
3-Этил-3,3-*бис*-(4′-оксифенил)фталимидин 509
Этилвинная кислота 251
Этиленгликоль
получение полимеров 235
растворимость 232
свойства физические 230, 231
— химические 209
синтез 211—212
Этилендиамин
оценка чистоты 187, 192
получение полимеров 197
свойства физические 180, 181
синтез 126, 137—142
токсичность 193—194
Этилендиизоцианат
получение полимеров 349
синтез 315, 329
1,1′-(Этилендиокси)диэтилдиизоцианат, синтез 333
Этиленмочевина 315
Этилентетракарбоновая кислота, диангидрид 561
Этилизоцианат, синтез 321
Этинилирование 219
Эффект чередования 16, 37

Юниперинован кислота
свойства физические 278
синтез 274

Ялапиновая кислота
свойства физические 278
синтез 274
Янтарная кислота 10
амиды 31
— циклические 31
анализ 35
ангидрид 31
окисление 31
полиамиды 36—37
полиэфиры 35—36
получение полимеров 35—36
растворимость 34—35
свойства физические 34—35
— химические 31
синтез 30, 31—33, 49, 64, 65
стабильность 9, 31
токсичность 35
эфиры 31
— конденсация Штоббе 31

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие 5
Предисловие редактора американского издания 7

Глава 1. Алифатические дикарбоновые кислоты *И. Прайд, Дж. Коугн* . . . 9
I. Общие сведения 9
А. Введение 9
Б. Химические свойства 9
В. Синтез 14
Г. Физические свойства 16
Д. Аналитические данные 16
Е. Токсичность 17
Ж. Применение для производства полимеров 17
II. Щавелевая кислота 17
А. Введение 17
Б. Химические свойства 18
В. Синтез 19
Г. Физические свойства 21
Д. Аналитические данные 23
Е. Токсичность 23
Ж. Применение для производства полимеров 24
III. Малоновая кислота 25
А. Введение 25
Б. Химические свойства 25
В. Синтез 26
Г. Физические свойства 28
Д. Аналитические данные 29
Е. Токсичность 29
Ж. Применение для производства полимеров 30
IV. Янтарная кислота 30
А. Введение 30
Б. Химические свойства 31
В. Синтез 31
Г. Физические свойства 34
Д. Аналитические данные 35
Е. Токсичность 35
Ж. Применение для производства полимеров 35
V. Глутаровая кислота 36
А. Введение 36
Б. Химические свойства 37
В. Синтез 37
Г. Физические свойства 38
Д. Аналитические данные 39
Е. Токсичность 39
Ж. Применение для производства полимеров 39
VI. Адипиновая кислота 39
А. Введение 39
Б. Химические свойства 40
В. Синтез 41
Г. Физические свойства 51
Д. Аналитические даниые 51
Е. Токсичность 53
Ж. Применеиие для производства полимеров 54
VII. Пимелиновая кислота 54
А. Введение 54
Б. Химические свойства 54
В. Синтез 55
Г. Физические свойства 56
Д. Аналитические данные 56
Е. Токсичность 57
Ж. Применеиие для производства полимеров 57
VIII. Пробковая кислота 57
А. Введение 57
Б. Химические свойства 57
В. Синтез 58
Г. Физические свойства 60
Д. Аналитические данные 61
Е. Токсичность 61
Ж. Применение для производства полимеров 61
IX. Азелаиновая кислота 61
А. Введение 61

Б. Химические свойства 62
В. Ситез 62
Г. Физические свойства 68
Д. Аиалитические даииые 69
Е. Токсичиость 69
Ж. Примеиеиие для производства полимеров 70
X. Себациновая кислота 70
А. Введеиие 70
Б. Химические свойства 70
В. Ситез 71
Г. Физические свойства 75
Д. Аиалитические даииые 76
Е. Токсичиость 76
Ж. Применеиие для производства полимеров 76
XI. Додекандикарбоиовая кислота 76
А. Введеиие 76
Б. Химические свойства 77
В. Синтез 77
Г. Физические свойства 81
Д. Аналитические даииые 82
Е. Токсичиость 82
Ж. Примеиеиие для производства полимеров 82
XII. Брассиловая кислота 82
А. Введеиие 82
Б. Химические свойства 83
В. Синтез 83
Г. Физические свойства 85
Д. Аиалитические даииые 85
Е. Токсичность 85
Ж. Применеиие для производства полимеров 85
XIII. Димерная кислота 86
А. Введение 86
Б. Химические свойства 86
В. Ситез 87
Г. Физические свойства 89
Д. Аиалитические даииые 89
Е. Токсичиость 90
Ж. Примеиение для производства полимеров 90
XIV. Дикарбоиовые кислоты с C_{19} 91
А. Введеиие 91
Б. Химические свойства 92
В. Синтез 92
Г. Физические свойства 99
Д. Аиалитические даииые 100
Е. Токсичиость 100
Ж. Примеиеиие для производства полимеров 100
Список литературы 101

Глава 2. Алифатические диамииы. *П. Кан* 125
I. Введеиие 125
II. Сведеиия о промышлеиином производстве и примеиенни 125
III. Химические свойства 128
А. α,ω-Нормальиые диамииы 128
Б. Алициклические диамины 134
В. Пиперазииы 135
Г. Ксилилеидиамииы 137
IV. Ситез 137
А. Этилеидиамии 137
Б. 1,2-Пропилеидиамии 142
В. 1,3-Пропилеидиамии 142
Г. 1,4-Бутилеидиамии 144
Д. 1,5-Пеитаметилеидиамии 146
Е. 1,6-Гексаметилендиамии 148
Ж. N, N′-Диметил-1,6-гексаметилеидиамии 155
З. 1,7-Гептаметилеидиамии 157
И. 4,4-Диметил-1,7-гептаметилеидиамии 159
К. Октаметилеидиамии 160
Л. 1,10-Декаметилеидиамии 163
М. 1,12-Додекаметилеидиамии 165
Н. *бис*-(*п*-Амииоциклогексил)метаи 167

О. 1,3-Диаминоциклогексан . . . 169
П. 1,4-Диаминоциклогексан . . . 170
Р. Метилдиаминоциклогексаны . . . 171
С. Пиперазин . . . 171
Т. 2-Метилпиперазин . . . 173
У. 2,5-Диметилпиперазин . . . 174
Ф. 2,6-Диметилпиперазин . . . 176
Х. *м*- и *п*-Ксилилендиамины . . . 177
V. Физические свойства . . . 179
VI. Аналитические данные . . . 184
А. Титрование соляной кислотой в воде . . . 185
Б. Титрование соляной кислотой в метаноле . . . 185
В. Титрование хлорной кислотой в уксусной кислоте . . . 185
VII. Оценка чистоты мономеров поликонденсацией . . . 186
А. Поликонденсация в расплаве . . . 186
Б. Межфазная поликонденсация . . . 187
В. Поликонденсация в растворе . . . 190
VIII. Токсичность, хранение и условия работы . . . 192
А. Этилендиамин . . . 193
Б. 1,2-Пропилендиамин . . . 194
В. 1,3-Пропилендиамин . . . 194
Г. Высшие алифатические диамины . . . 194
Д. Пиперазин . . . 195
IX. Синтез полимеров и области их применения . . . 195
А. Полиамиды . . . 196
Б. Полиуретаны . . . 198
В. Полимочевины . . . 199
Г. Другие полимеры . . . 200
Список литературы . . . 201

Глава 3. Гликоли и бисхлорформиаты. *Ю. Хорт* . . . 206
I. Введение . . . 206
II. Химические свойства . . . 207
А. Гликоли . . . 207
Б. Бисхлорформиаты . . . 210
III. Синтез . . . 211
А. α-Диолы . . . 211
Б. β-Диолы . . . 215
В. γ-Диолы и высшие гликоли . . . 218
Г. Циклоалифатические диолы . . . 222
Д. Арилалифатические диолы . . . 227
Е. Бисхлорформиаты . . . 227
IV. Физические свойства . . . 229
А. Источники данных . . . 229
Б. Обсуждение табличных данных . . . 229
В. Растворимость гликолей . . . 232
Г. Физические свойства бисхлорформиатов . . . 233
V. Аналитические данные . . . 233
VI. Хранение, условия работы и токсичность . . . 234
А. Гликоли . . . 234
Б. Бисхлорформиаты . . . 234
VII. Поликонденсация и области применения полимеров . . . 235
А. Поликонденсация гликолей . . . 235
Б. Поликонденсация бисхлорформиатов . . . 240
Список литературы . . . 242

Глава 4. Оксикислоты. *С. Коттис, Дж. Икономи* . . . 247
I. Введение . . . 247
II. Общие пути синтеза оксикарбоновых кислот . . . 248
А. Введение карбоксильной группы в спирты или фенолы . . . 248
Б. Введение гидроксильной группы в карбоновые кислоты . . . 249
В. Одновременное введение гидроксил- и карбокснлобразующих групп в молекулу . . . 251
Г. Декарбоксилирование поликарбоновых кислот . . . 251
III. Синтез мономеров . . . 251
А. $C_2H_4O_3$ . . . 252
Б. $C_3H_6O_3$ . . . 253
В. $C_4H_8O_3$ . . . 255
Г. $C_5H_{10}O_3$ . . . 257
Д. $C_6H_{12}O_3$ . . . 259

Е. $C_7H_6O_3$ . . . 261
Ж. $C_7H_{12}O_3$ . . . 264
З. $C_7H_{14}O_3$ . . . 266
И. $C_8H_8O_3$ . . . 267
К. $C_8H_{16}O_3$ . . . 268
Л. $C_9H_{10}O_3$ . . . 269
М. $C_9H_{18}O_3$ . . . 270
Н. $C_{10}H_{20}O_3$ . . . 270
О. $C_{11}H_{22}O_3$ . . . 271
П. $C_{12}H_{23}O_3$ . . . 272
Р. $C_{13}H_{26}O_3$ . . . 272
С. $C_{14}H_{28}O_3$ . . . 273
Т. $C_{15}H_{28}O_3$ (а также $C_{16}H_{30}O_3$ и $C_{17}H_{32}O_3$) . . . 273
У. $C_{15}H_{30}O_3$ . . . 273
Ф. $C_{16}H_{32}O_3$ . . . 274
Х. $C_{17}H_{34}O_3$ (а также ω-оксикислота от $C_{18}H_{35}O_3$ до $C_{21}H_{42}O_3$) . . . 276
IV. Свойства мономеров . . . 276
V. Поликонденсация, полимеры и области их применения . . . 281
А. Поликонденсация алифатических оксикарбоновых кислот . . . 281
Б. Полимеризация лактонов . . . 282
В. Поликондеисация ароматических оксикислот . . . 284
Г. Применеиие полиэфиров . . . 286
Список литературы . . . 287

Глава 5. Диизоцианаты. *А. Сей, Г. Ульрих, У. Фарриссей* . . . 291
I. Введение . . . 291
II. Методы синтеза диизоциаиатов . . . 310
А. Фосгенирование аминов, сульфаминов, мочевии и карбаматов . . . 310
Б. Перегруппировки Курциуса, Гофмана и Лоссена . . . 317
В. Термическое разложение «скрытых» изоцианатов . . . 318
Г. Реакции органических галогенидов и сульфатов с цианатами . . . 321
Д. Реакции присоединения и обмена . . . 322
Е. Другие способы синтеза изоцианатов . . . 324
Ж. Примеры синтеза некоторых диизоцианатов . . . 327
III. Реакции диизоциаиатов . . . 336
А. Нуклеофильные реакции . . . 336
Б. Ускорение нуклеофильных реакций . . . 340
В. Реакции внедрения . . . 342
Г. Реакции циклоприсоединения . . . 343
VI. Синтез полимеров и области их применения . . . 348
V. Аналитические данные . . . 354
VI. Хранение диизоцианатов и условия работы с иими . . . 357
Список литературы . . . 358

Глава 6. Ароматические дикарбоновые кислоты, их эфиры и хлораигидриды. *У. Брилл, Ж. Бейкер* . . . 367
I. Введеиие . . . 367
II. Фталевый ангидрид и фталевая кислота . . . 368
А. История вопроса . . . 368
Б. Области применеиия и объем производства . . . 369
В. Парофазное каталитическое окисление ароматических углеводородов . . . 369
Г. Производство фталевой кислоты . . . 372
Д. Получение фталевого нгидрида в лабораторных условиях . . . 372
Е. Очистка . . . 376
III. Терефталевая кислота . . . 377
А. Промышлениое производство . . . 377
Б. Аутоокисление *n*-ксилола . . . 378
В. Диспропорциоиирование или перегруппировка карбоксилатов калия . . . 381
Г. Другие методы синтеза . . . 383
Д. Очистка . . . 384
IV. Изофталевая кислота . . . 386
А. Получение . . . 386
Б. Производство и применеиие . . . 387
В. Очистка . . . 387
V. Сложные эфиры . . . 388
А. Общие препаративные способы синтеза сложных эфиров . . . 388
Б. Эфиры фталевой кислоты . . . 388
В. Эфиры терефталевой кислоты . . . 390
Г. Другие способы синтеза ароматических эфиров . . . 392

Д. Очистка 392
VI. Хлорангидриды кислот 393
А. Использование в качестве мономеров и получение 393
Б. Методики получения 394
VII. Другие дикарбоновые кислоты 398
А. Дифенилдикарбоновые кислоты 398
Б. 4,4'-Дифенилсульфондикарбоновая кислота 400
В. Нафталиндикарбоновые кислоты 401
Г. 2,6-Пиридиндикарбоновая кислота 403
VIII. Сульфокислоты 405
А. *м*-Бензолдисульфокислота 405
Б. Дифенилдисульфокислота 406
IX. Аналитические данные 408
А. Ацидиметрия 408
Б. УФ-Спектроскопия 408
В. Газовая хроматография 408
Г. Другие виды хроматографии 410
Д. Терефталевая кислота мономерной чистоты 411
X. Физические свойства 411
А. Кислотность 419
Б. Спектры 419
Дополнение к русскому изданию 420
Кардовые ароматические дикарбоновые кислоты . . . . .
А. 3,3-*бис*-(4'-Дикарбоксифенил)фталид-4'4''-дифенилфталиддикарбоновая кислота 420
Б. 2-Фенил-3,3-*бис*-(4'-карбоксифенил)фталимидин и 9,9-*бис*-(4'-карбоксифенил)антрон-10 421
В. Хлорангидриды кардовых дикарбоновых кислот 422
Список литературы 422

Глава 7. Ароматические диамины. *Дж. Престон, Х. Бах, Дж. Клементс* . . . 428
I. Введение 428
II. Основы химии и синтез ароматических диаминов 430
III. Некоторые представители ароматических диаминов 431
А. *о*-Фенилендиамин 431
Б. *м*-Фенилендиамин 433
В. *п*-Фенилендиамин 434
Г. Бензидин 437
Д. 4,4'-Диаминодифенилметан 439
Е. 4,4'-Диаминодифенилоксид 440
Ж. 4,4'-Диаминоазобензол 441
З. «Упорядоченные диамины» 442
IV. Хранение 449
V. Синтез полимеров 450
А. Реакции образования полимеров 450
Б. Поликонденсация диаминов для определения их чистоты 450
Дополнение к русскому изданию 455
Кардовые ароматические диамины . . . . .
А. Анилинфталеин 455
Б. Имид анилинфталеина 456
В. Анилинфлуорен 457
Г. Анилинантрон 458
Основность ароматических диаминов 462
Список литературы 462

Глава 8. Бисфенолы и их бисхлорформиаты. *Р. Баркли, Т. Сульцберг* 465
I. Бисфенол А 465
А. Введение 465
Б. Синтез 468
II. Бисфенол С 470
А. Введение 470
Б. Синтез 471
III. Бисфенол F 471
А. Введение 471
Б. Синтез 473
IV. Тетрахлорбисфенол А 474
А. Введение 474
Б. Синтез 475

V. Фенолфталеин . . . 475
А. Введение . . . 475
Б. Синтез . . . 476
VI. Бисфенол S . . . 477
А. Введение . . . 477
Б. Синтез . . . 478
VII. Резорцин . . . 480
А. Введение . . . 480
Б. Синтез . . . 483
VIII. Гидрохинон . . . 485
А. Введение . . . 485
Б. Синтез . . . 488
IX. 4,4′-Диоксибензофенон . . . 490
А. Введение . . . 490
Б. Синтез . . . 492
X. 4,4′-Диоксидифенил . . . 493
А. Введение . . . 493
Б. Синтез . . . 494
XI. Тетрабромбисфенол А . . . 496
А. Введение . . . 496
Б. Синтез . . . 496
XII. Анализ бисфенолов . . . 497
А. Общие вопросы . . . 497
Б. Пробный синтез полимера . . . 498
XIII. Бисхлорформиаты . . . 499
А. Введение . . . 499
Б. Синтез . . . 499
В. Физические свойства . . . 500
Г. Анализ бисхлорформиатов . . . 501
XIV. Полимеры на основе бисфенолов . . . 501
А. Промышленные полимеры . . . 501
Б. Экспериментальные полимеры . . . 504
Дополнение к русскому изданию . . . 508
Кардовые бисфенолы . . . 508
А. Бисфенолы с фталимидиновыми группами . . . 508
Б. Бисфенолы с флуореновой или антроновой группой . . . 511
Анализ бисфенолов . . . 512
Список литературы . . . 515

Глава 9. Карбонильные и тиокарбонильные соединения. *У. Шарки* . . . 520
I. Введение . . . 520
II. Формальдегид . . . 521
А. Синтез . . . 521
Б. Очистка . . . 523
В. Полимеризация . . . 524
III. Ацетальдегид . . . 526
А. Химические свойства . . . 527
Б. Синтез . . . 528
В. Очистка . . . 530
Г. Полимеризация . . . 530
IV. Высшие альдегиды . . . 531
А. Синтез мономерных альдегидов . . . 531
Б. Очистка . . . 532
В. Физические свойства . . . 532
V. Галогенсодержащие альдегиды . . . 532
А. Синтез мономеров . . . 533
Б. Физические свойства . . . 534
VI. Акролеин . . . 534
А. Химические свойства . . . 534
Б. Синтез . . . 536
В. Очистка . . . 537
Г. Физические свойства . . . 537
Д. Полимеризация . . . 537
VII. Тиоформальдегид . . . 538
А. Синтез исходных веществ . . . 539
Б. Токсичность . . . 539
В. Полимеризация . . . 539
Г. Физические свойства . . . 539
VIII. Тиоацетон . . . 540
А. Синтез . . . 541

Б. Полимеризация 541
В. Токсичность 542
IX. Тиокарбонилфторид 542
А. Синтез 543
Б. Полимеризация 545
X. Фторангидриды высших фтортиокислот и перфтортиокетоны 546
А. Синтез 546
Б. Полимеризация 547
В. Физические свойства 547
Список литературы 548

Глава 10. Тетрафункциональные мономеры. *Дж. Стилл, М. Фрибургер, У. Олстон, Е. Майнен* 551
I. Введение 551
II. Тетракарбоновые кислоты и их диангидриды 551
А. Диангидрид пиромеллитовой кислоты 553
Б. Диангидрид 3,3′,4,4′-бензофенонтетракарбоновой кислоты . . 554
В. Диангидрид 3,3′,4,4′-дифенилтетракарбоновой кислоты 555
Г. Диангидрид 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислоты 556
Д. Диангидрид 3,4,9,10-периленететракарбоновой кислоты 557
Е. Диангидрид 2,3,6,7-нафталинтетракарбоновой кислоты 557
Ж. Диангидрид 2,3,5,6-дифенилтетракарбоновой кислоты 558
З. Диангидрид 2,2′,6,6′-дифенилтетракарбоновой кислоты 559
И. Диангидрид 2,2′,3,3′-дифенилтетракарбоновой кислоты 559
К. Диангидрид 3,3′,4,4′-дифенилоксидтетракарбоновой кислоты 560
Л. Диангидрид 3,3′,4,4′-дифенилсульфонтетракарбоновой кислоты 560
М. Другие тетракарбоновые кислоты и их диангидриды 561
III. Тетракетоны, оксихиноны и диглиоксали 562
А. 4,5,9,10-Пирентетракетон 564
Б. 3,3,6,6-Тетраметил-1,2,4,5-циклогексантетракетон 564
В. 1,2,5,6-Тетракетоантрацен 565
Г. 2,5-Диокси-*п*-бензохинон, 2,5-диокси-3,6-дихлор-*п*-бензохинон и 2,5-диокси-3,6-дифтор-*п*-бензохинон 565
Д. Дигидраты 1,4-диглиоксалилбензола и 1,3-диглиоксалилбензола 566
Е. Дигидраты 4,4′-диглиоксалилдифенилсульфида и 4,4′-диглиоксалилдифенилсульфона 567
Ж. Дигидрат 4,4′-диглиоксалилдифенилоксида 567
З. 4,4′-Дибензил и 4,4′-дибензилоксид 568
IV. Тетрамины 568
А. 3,3′-Диаминобензидин 569
Б. 1,2,4,5-Тетраминобензол 571
В. 1,3-Дифениламино-4,6-диаминобензол и 1,3-диметиламино-4,6-диаминобензол 571
Г. 3,3′4,4′-Тетрамииодифенилсульфид и 3,3′,4,4′-тетраминодифенилсульфон 572
Д. 3,3′4,4′-Тетраминодифенилоксид 574
Е. 1,4,5,8-Тетраминонафталин 574
Ж. 2,3,6,7-Тетраминодибензодиоксан 575
V. Другие тетрафункциональные мономеры 575
А. 6,7-Диамино-2,3-дифеноксихиноксалин и гидрат дихлоргидрата 6,7-диамино-2,3-диоксихиноксалина 576
Б. Тетраокси-, тетрахлор- и тетрафеноксипроизводные 2,2′,3,3′-тетразамещенного 6,6′-бисхиноксалина и 2,3,6,7-тетразамещенного 1,4,5,8-тетразоантрацена 577
В. Дихлоргидрат 4,6-диаминорезорцина 579
Г. 3,3′-Димеркаптобензидин 579
Д. 1,4-*бис*-(Бромацетил)бензол 580
Е. 4,4′-Диамино-3,3′-дифенилдикарбоновая кислота 580
Ж. 3,3′-Диоксибензидин и 3,3′-диамино-4,4′-диоксидифенил . . . 581
Дополнение к русскому изданию . . . .
Тетрафункциональные мономеры: препаративные методы синтеза и новые представители 581
А. Диангидриды тетракарбоновых кислот 581
Б. Тетракетоны 584
В. Тетрамины 588
Г. Диантраниловые кислоты 594
Д. Бисамидразоны дикарбоновых кислот 597
Е. *бис*-(*о*-Аминофенолы) 600
Список литературы 605
Предметный указатель 611